



Application de techniques de diffusion élastique de particules alpha et d'ions lourds à l'analyse chimique des couches minces et des surfaces

Abderrahim Ziani

► To cite this version:

Abderrahim Ziani. Application de techniques de diffusion élastique de particules alpha et d'ions lourds à l'analyse chimique des couches minces et des surfaces. Physique des accélérateurs [physics.acc-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 1986. Français. NNT: . tel-00744146

HAL Id: tel-00744146

<https://theses.hal.science/tel-00744146>

Submitted on 23 Oct 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON - 1

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

par

Abderrahim ZIANI

o o o o o

Application de techniques de diffusion élastique
de particules alpha et d'ions lourds à l'analyse chimique

des couches minces et des surfaces

Soutenue le 29 Mai 1986
devant la Commission d'Examen

JURY:

MM CH. ENGELMANN

P. THEVENARD

J. TOUSSET

J. P. THOMAS

Université Claude Bernard Lyon-1

Président de l'Université
1er Vice Président "Fédération Santé"
Coordonnateur "Fédération Sciences"
Président du Comité de Coordination
des Etudes Médicales
Secrétaire Général

M. le Professeur P. ZECH
M. le Professeur L.M. PATRICOT
M. le Professeur R. UZAN
M. le Professeur R. MORNEX
M. F. MARIANI

Fédération Santé

U.F.R. de Médecine Grange-Blanche
U.F.R. de Médecine Alexis-Carrel
U.F.R. de Médecine Lyon-Nord
U.F.R. de Médecine Lyon-Sud
U.F.R. de Pharmacie
U.F.R. d'Odontologie
Institut de Techniques de Réadaptation

Mme le Professeur H. PELLET, Directeur provisoire
M. le Professeur R. MORNEX, Directeur prorogé
Mme le Professeur A. PINET, Directeur prorogé
M. le Professeur J. NORMAND, Directeur prorogé
M. le Professeur C.A. BIZOLLON, Directeur prorogé
M. le Professeur G. LABE, Directeur prorogé
M. le Professeur M. EYSSETTE, Directeur provisoire

Départements Fédération Santé

Département de Biologie Humaine
Département d'Innovation et de Coordination
Pédagogique

M. le Professeur P.A. BRYON, Directeur provisoire
M. le Professeur G. LLORCA, Directeur provisoire

Fédération Sciences

Institut des Sciences de la Matière (I.S.M.)
Institut des Sciences de l'Ingénierie et du
Développement Technologiques (I.S.I.D.T.)
Institut de Chimie et Biologie Moléculaire
et Cellulaire (I.C.B.M.C.)
Institut d'Analyse des Systèmes Biologiques
et Socio-Economiques (I.A.S.B.S.E.)
Institut des Sciences de la Terre, de l'Océan, de
l'Atmosphère, de l'Espace et de l'Environnement
(I.S.T.A.O.E.E.)
U.F.R. des Activités Physiques et Sportives
(U.F.R.A.P.S.)
I.U.T. A
I.U.T. B

M. le Professeur E. ELBAZ, Directeur provisoire
M. le Professeur J.N. GENCE, Directeur provisoire
M. le Professeur M. PAVANS de CECCATTY,
Directeur provisoire
M. le Professeur J.M. LEGAY, Directeur Provisoire
M. le Professeur S. ELMI, Directeur provisoire
M. C. JACQUEMOUD, Professeur certifié d'EPS,
Directeur provisoire
M. le Professeur J. GIELLY, Directeur
M. le Professeur P. MICHEL, Directeur prorogé

Départements Fédération Sciences

Département de 1er Cycle Pluridisciplinaire
"Sciences"

M. P. PONCET, M.C., Directeur provisoire

Départements de 2ème Cycle

.. Sciences de la Vie et de la Terre
.. Sciences pour l'Ingénieur
.. Sciences de l'Analyse et de la Matière

M. le Professeur J.P. BLANCHET, Directeur Provisoire
M. le Professeur J. DIMNET, Directeur provisoire
Mme M. MEYER, M.C., Directeur provisoire

Je remercie M. le Professeur E. ELBAZ, Directeur de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon, de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Monsieur J.P. THOMAS, Maître de Recherche au C.N.R.S. et Responsable du Groupe "Méthodes Nucléaires d'Analyse" a personnellement dirigé ce travail. Pour les conseils qu'il n'a cessé de me donner, pour la rigueur et l'efficacité qu'il m'a transmises et pour l'aide permanente qu'il m'a apportée, je le remercie très sincèrement.

Monsieur C. ENGELMAN, Chef de Laboratoire au C.E.A. Saclay me fait l'honneur de participer à ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour le temps qu'il m'a consacré.

Je remercie Monsieur le Professeur J. TOUSSET, Directeur du Groupe "Traitement des Surfaces" de participer à ce jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur P. THEVENARD, Professeur à l'Université Lyon I, pour les discussions qu'il m'a accordées et pour sa participation à ce jury.

Je remercie Mlle M. FALLAVIER, Chargée de Recherches au C.N.R.S., pour l'aide efficace qu'elle m'a apportée durant toute la période de réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur B. POUMELLE, Chargé de Recherche au C.N.R.S. dans le laboratoire des Composés Non Stoechiométriques de l'Université de Paris-Sud, je tiens à lui exprimer ainsi qu'à Mlle F. LAGNEL, combien j'ai apprécié la collaboration entre leur groupe et le nôtre.

MM. M. LAMBERT et M. CHARTOIRE m'ont apporté une aide efficace dans la partie expérimentale, qu'ils en soient ici remerciés, ainsi que le personnel du Service Accélérateur Van de Graaff 4 MeV : P. MAISSIAT, A. GARDON, S. VANZETTO et M. FERRARI.

Je ne saurais oublier toutes les personnes de l'I.P.N., dont je garde un souvenir agréable et qui m'ont aidé pour une raison ou une autre : Monsieur L. VIDAL qui a assuré la préparation des cibles, Mmes A. DUCLOUX et S. FLORES, MM. Z. HERNAUS et M. COMBE ainsi que Mme R. RICARD qui ont assuré la présentation et le tirage de ce mémoire, Mmes J. CHARNAY, D. MORGUE et J. ROCHE qui ont été souvent sollicitées.

Enfin j'ai une pensée affectueuse pour mes amis et ma famille qui m'ont aidé et soutenu durant ces trois années et plus particulièrement mon amie Nadina ZENAF.

RESUME

Ce travail tire partie de deux aspects de la diffusion élastique : rétrodiffusion Rutherford ou non de particules alpha pour l'étude de la stoechiométrie de couches minces complexes et production de noyaux de recul sous bombardement d'ions argon énergétiques (16-20 MeV) pour l'analyse de surface d'éléments légers comme oxygène, azote et carbone.

La première partie traite des conditions d'analyse de couches $Ti_{(1-x)}Nb_xO_2$ et $Ti_{(1-x)}V_xO_2$ dont la composition dépend des paramètres du dépôt par pulvérisation cathodique H.F. de mélange de poudres d'oxydes. On a déterminé en premier lieu les conditions d'analyse de ces couches avec la meilleure précision possible : dans les cas les plus favorables la concentration d'oxygène et le rapport des métaux sont connus à mieux de 5%. En ce qui concerne les résultats proprement dits, nous montrons que pour les meilleures conditions de dépôt (vide résiduel, prépulvérisation) le rapport $O/(M+Ti)$ peut être ajusté à 2 ± 0.1 sur toute la gamme de concentration cible. L'évolution des rapports $Nb/(Nb+Ti)$ et $V/(V+Ti)$ n'est pas identique à ceux des cibles avec des écarts dont nous tentons d'interpréter la signification.

Dans la seconde partie traitant de la détection en temps de vol des noyaux de recul, nous justifions le choix de nos paramètres expérimentaux par une étude détaillée de leur influence sur les performances analytiques. Malgré la sérieuse limitation de la dispersion angulaire, la résolution en profondeur varie typiquement de 2 à 5 nm pour oxygène et carbone suivant qu'on s'adresse à une matrice de Z moyen (Si) ou élevé (Ta). L'apport d'une discrimination en énergie a pour effet d'optimiser les profondeurs analysables et d'éviter les interférences (C, N et O analysables sur 70 nm). Cette discrimination permet aussi d'abaisser les limites de détection (jusqu'à 10^{13} at/cm²) par réduction du bruit de fond. Les limitations actuelles et les améliorations possibles sont présentées à partir d'exemples d'analyse de surface.

ABSTRACT

This work turns to account two aspects of the elastic scattering : Rutherford or non-Rutherford backscattering of alpha particles for the study of the stoichiometry of complex thin layers and production of recoil nuclei under energetic argon ion (16-20 MeV) bombardement for the surface analysis of light elements like oxygen, nitrogen and carbon.

The first section treats the analysis conditions of $Ti_{(1-x)}Nb_xO_2$ and $Ti_{(1-x)}V_xO_2$ layers whose composition depends on deposition parameters of the H.F. cathodic sputtering process of mixtures of oxide powders. In the first place, the analysis conditions of these layers were determined with the best possible accuracy : in the most favorable cases the concentration of oxygen and the relative ratio of the metals is known to better than 5%. As for the experimental results, we show for the best deposition conditions (residual vacuum, pre-sputtering) that the ratio $O/(M+Ti)$ can be adjusted to 2 ± 0.1 over all the target concentration ranges. The evolution of the ratio $Nb/(Nb+Ti)$ and $V/(V+Ti)$ is not identical to that of targets with deviations whose significance we attempt to interpret.

In the second section dealing with time of flight detection of recoil nuclei, we justify our choice of experimental parameters by a detailed study of their influence on the analytical performances. In spite of serious limitations posed by angular dispersions the depth resolution typically varies from 2 to 5 nm for oxygen and carbon depending on whether one deals with a matrix of medium Z (Si) or high Z (Ta). An energy discrimination serves at optimizing the analysable depths and avoiding interferences (C, N and O analysable over 70 nm). This discrimination allows us to lower the detection limit (down to 10^{13} at/cm²) by reduction of background noise. The current limitations and possible improvements are presented from surface analysis examples.

الملخص :

في القسم الأول لنا تحليل طيفيات $Ti_{1-x}V_xO_2$ و $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ والتي تتعلق تركيبها بمؤثرات الترسيب وفق عملية انتشار كاتودي (ذبتات عليا) لحليط مدمجوق الأكسيد. ثم أولا تحديد ظروف التحليل بأقصى ما يمكن من الدقة، ففي الحالات أكثر إجابية كانت درجة تركيز الأكسجين ومقاييس المعادن مقاسا لدينا بدقة تجاوزت 5% وفي ما يتعلق بنتائج التجارب ثبت ثابته في أحسن حالات الترسيب (بنيا الفراغ، انتشار...) يكون حامل العلاقات قابلا للخط والمطابقة إلى 0.1 ± 2 في مجموع سلام تركيز الهدف.

هذا، والجدير بالإشارة أن ظهور العلاقات $\frac{V}{V+Ti}$ و $\frac{Nb}{Nb+Ti}$ غير قابل لتطورها في الهدف، والثابتين الحامل بينهما حادنا تأويله وشرح معزاه.

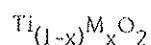
وفي القسم الثاني من هذه الأطروحة تطرقنا إلى دراسة نوايات الارتداد بطريقة: مبدئية الرحيل؛ وعللنا اختيار مؤثراتنا التجريبية بدراسة مفصلة عن تأثيرها على أفضلية التحليل. ورغم أهمية تقليص الانتشار الزاوي فتغير درجة التخميم في العمق كثيرا نمطيا من 5 إلى 5 mm بالنسبة للأكسجين تبعاً للتوجه لمرحوم من x معتدل (5) أو مرتفع (75) ، واعتمدنا للحصول على الأعماق القابلة للتحليل المتوالية بعلاقات تمييز طائري أي تدخل العناصر (V/C و 0 قابل للتحليل إلى 70 mm). هذا التمييز يسمح أبداً بتفصيل حدود الكشف إلى 10^{13} ذرة/سم². كل التخديبات الواردة والتحسينات الممكنة معروفة ومقدمة انطلاقاً من أمثلة تحليلية للمسحوح.

عبد الرحيم حمداً أفريش

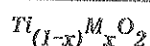
SOMMAIRE

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : CONTRIBUTION DE LA RETRODIFFUSION ELASTIQUE DE PARTICULES ALPHA A LA CARACTERISATION DES COUCHES MINCES



CHAPITRE I - LA RETRODIFFUSION ELASTIQUE APPLIQUEE AUX COUCHES MINCES



I - POSITION DU PROBLEME ET METHODES DE CARACTERISATION	3
II - PERFORMANCES SPECIFIQUES DE LA RETRODIFFUSION ELASTIQUE	4
II-1 Données essentielles de l'analyse	4
II-2 Prédiction théorique	8
a) Principe du programme de reconstitution	8
b) Application aux oxydes de Ti, V, Nb et leurs composés	10

CHAPITRE II - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

I - ACCELERATEUR ET VOIE DE FAISCEAU	15
II - CHAMBRE D'ANALYSE ET SYSTEMES DE DETECTION	17

CHAPITRE III - TRAITEMENT DES SPECTRES ET PRECISION DE LA METHODE

I - TRAITEMENT DES SPECTRES EXPERIMENTAUX	19
II - PRECISION DE LA METHODE	24

CHAPITRE IV - APPLICATION A L'ELABORATION DES COUCHES $\text{Ti}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$

I - PROCEDURES ET PARAMETRES EXPERIMENTAUX	29
II - INFLUENCES DES PARAMETRES DE DEPOT SUR LA COMPOSITION DES COUCHES	30
III - RESULTATS CONCERNANT LES COUCHES DE MELANGES D'OXYDES	33

**DEUXIEME PARTIE : DIFFUSION ELASTIQUE D'IONS LOURDS ET EMISSION DE
NOYAUX DE RECUIL APPLIQUEES A L'OBTENTION DE PROFILS
A HAUTE RESOLUTION D'ELEMENTS LEGERES**

CHAPITRE I - ANALYSE PAR DETECTION EN ENERGIE ET EN TEMPS DE VOL. METHODOLOGIE

I - ANALYSE EN ENERGIE. RESULTATS ESSENTIELS	37
I-1 Cas le plus général : emploi d'absorbants	37
I-2 Limites de la détection directe	39
I-3 Nouvelles techniques de discrimination	39
II - ANALYSE EN TEMPS DE VOL. METHODOLOGIE	40
II-1 Principe général	40
II-2 Dispersion angulaire et résolution	42
a) Notion de résolution expérimentale	42
b) Résolution en masse	45
c) Résolution en profondeur	47
II-3 Profondeur analysable, sélectivité et sensibilité. Discrimination en énergie	49

CHAPITRE II - SYSTEME DE DETECTION ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - SYSTEME DE DETECTION	55
I-1 Configuration du dispositif	55
I-2 Efficacité de détection	57
I-3 Electronique associée	59
II - RESULTATS EXPERIMENTAUX	60
II-1 Variation de la résolution expérimentale en fonction du noyau détecté	60
II-2 Quantitativité de la méthode et causes d'erreur	62
II-3 Performances obtenues par discrimination en énergie	66
II-4 Limitations actuelles et perspectives	70
CONCLUSION	73
BIBLIOGRAPHIE	75
ANNEXES	79

I N T R O D U C T I O N

Les techniques de microanalyse nucléaire ont connu un développement extrêmement spectaculaire dans l'étude des couches minces et des surfaces et parmi elles la diffusion élastique est de loin la plus employée en particulier la rétrodiffusion élastique RUTHERFORD (RBS). Il apparaît de plus en plus que le champ d'application de la diffusion élastique ne se limite plus à la seule technique RBS. On tire actuellement profit d'énergies plus élevées que celles classiquement utilisées (2 - 2,5 MeV) soit dans l'emploi de résonances favorables à certains éléments, soit comme le montre ce travail en raison d'une meilleure sélectivité pour des éléments de Z relativement élevé. D'autre part la diffusion aux angles avant, avec son corollaire production de noyaux de recul, est devenue une technique particulièrement utile dans l'analyse des légers et en particulier l'hydrogène. Les deux parties de ce travail sont consacrées à ces aspects moins classiques de l'emploi de la diffusion élastique pour l'étude des couches minces et des surfaces.

La première partie traite de l'utilisation de la rétrodiffusion élastique de particules alpha pour l'étude de la stoechiométrie de couches minces $Ti_{(1-x)}Nb_xO_2$ et $Ti_{(1-x)}V_xO_2$. Le but recherché dans ce travail étant la plus grande précision possible sur les rapports de concentration, nous avons défini les conditions optimales pour ce résultat. Il est montré par exemple qu'il faut travailler au voisinage de l'énergie maximale de notre machine (8 MeV en alpha deux fois chargées) pour obtenir les meilleurs résultats sur les couches (Ti, V) O_2 . Nous précisons dans ce travail les causes d'incertitude principales (sections efficaces, diffusion double) incertitudes elles-mêmes liées aux teneurs et aux épaisseurs des couches analysées. Les résultats que nous présentons sont relatifs à l'influence des paramètres de la technique de dépôt par pulvérisation cathodique haute fréquence sur la composition des couches.

La seconde partie concernant la production de noyaux de recul sous impact d'ions lourds énergétiques (^{40}Ar jusqu'à 20 MeV dans notre travail) est une étude plus méthodologique de l'obtention de profils à haute résolution en profondeur, d'éléments légers dans des matrices lourdes. Récemment initiée au laboratoire la technique de spectrométrie par temps de vol offre cette possibilité unique que peu de techniques par analyse en énergie permettent. S'agissant d'une méthode nouvelle nous avons mené une étude détaillée des paramètres d'analyse en fonction des performances recherchées (résolution en profondeur, sensibilité, épaisseur analysable en liaison avec la sélectivité). Nous montrons en particulier l'importante amélioration qu'apporte une discrimination en énergie vis-à-vis de ces deux derniers paramètres. Nous nous sommes bien entendu intéressés à la quantitatativité de la méthode s'agissant d'un mode de détection particulier (galettes de microcanaux) et de l'emploi d'ions lourds dont le pouvoir d'arrêt n'est pas nécessairement connu avec toute la précision désirée. Diverses applications sont présentées pour illustrer ces performances, particulièrement dans le domaine des contaminations de surface (oxygène, carbone).

PREMIERE PARTIE

CONTRIBUTION DE LA RETRODIFFUSION ELASTIQUE DE
PARTICULES ALPHA A LA CARACTERISATION DE
COUCHES MINCES $Ti_{(1-x)}M_xO_2$

CHAPITRE I

RETRODIFFUSION ELASTIQUE APPLIQUEE AUX COUCHES $Ti_{(1-x)}M_xO_2$ I - POSITION DU PROBLEME ET METHODES DE CARACTERISATION

L'intérêt des matériaux amorphes du type VO_2 vis à vis de leurs homologues cristallins est la disparition de la transition métal-semiconducteur observée à une certaine température de transition comme l'ont montré KENNEDY et MACKENZIE⁽¹⁾.

Cette disparition est également observée dans le cas de solutions solides $(Ti,V)O_2$ utilisées au cours de ce travail lors de travaux préliminaires du groupe des composés non-stoechiométriques d'Orsay. La conductivité demeure élevée à basse température, jusqu'à 10^4 fois plus élevée que pour les phases cristallines. Cette propriété très rare a initié des applications pour la photoélectrochimie et l'électronique. C'est dans ce dernier domaine et plus particulièrement dans l'étude du mode de transport électronique que se situe l'intérêt du groupe d'Orsay avec lequel nous avons collaboré.

Afin de modifier le "gap" d'énergie de TiO_2 , il faut choisir un autre oxyde XO_2 dont la structure électronique et cristalline soit compatible. Le choix de NbO_2 et VO_2 qui conduisent à des solutions solides sur tout le domaine de composition⁽²⁾ est justifié par ailleurs dans le cadre d'une étude photoélectrochimique⁽³⁾. La procédure d'obtention des alliages amorphes qui a été retenue pour ce travail est la pulvérisation cathodique HF à partir de mélanges d'oxydes. La première et très importante phase de cette élaboration est d'abord le contrôle précis de la concentration d'oxygène car un rapport $O/(M+Ti)$ (M désigne Nb ou V) proche de 2 à quelques pourcents près correspondrait au domaine d'existence de la phase rutile du système Ti,V,O et Ti,Nb,O . Cette stoechiométrie doit d'autre part s'accompagner d'une mesure précise du rapport des métaux entre eux si l'on veut mener une étude comparative avec la phase cristalline.

Dans le domaine des films minces nécessaires aux autres caractérisations de cette étude (optique, structure, seuil d'absorption X etc...) peu de méthodes peuvent répondre aux exigences précédentes sur l'analyse chimique. L'analyse ionique ou SIMS n'apparaît pas être capable de répondre aux précisions requises compte tenu d'une nécessaire bonne connaissance des coefficients d'émission ionique. La sonde électronique est exclue pour son insensibilité à l'oxygène. Les techniques AUGER et ESCA apparaissent

surtout comme complémentaires tous les déplacements chimiques n'étant pas connus. En fait comme on le verra dans les rappels concernant la méthode, l'analyse nucléaire et plus particulièrement la rétrodiffusion élastique apparaît idéale pour ce genre d'étude. C'est d'autre part une méthode non destructive et ne nécessitant à priori aucun standard ce qui est ici un avantage. Bien entendu la méthode possède ses limitations inhérentes mais ses performances peuvent être prédites et son domaine d'application optimal déterminé. Nous allons développer dans ce qui va suivre ces différents points dans le cadre du problème spécifique des mélanges d'oxydes décrits. Il serait trop long ici de rapporter les travaux relatifs à l'analyse par diffusion élastique des couches minces d'oxydes. Si l'on s'en tient aux matériaux de l'étude, on peut citer les travaux de GALLEG0 et THOMAS⁽⁴⁾ sur NbO₂ préparé par RF en atmosphère réductrice, en utilisant la rétrodiffusion élastique RUTHERFORD (RBS) de particules alpha de 2 MeV. La précision annoncée sur ces mesures est de 5%.

II - PERFORMANCES SPECIFIQUES DE LA RETRODIFFUSION ELASTIQUE

II-1) Données essentielles de l'analyse

Le premier problème que pose l'analyse de telles couches composées de O, Ti, Nb, Ar et surtout O, Ti, V, Ar (Ar étant un contaminant inévitable de la technique de préparation par pulvérisation) est la résolution en masse. Il a déjà été montré⁽⁵⁾ qu'en ce qui concerne les éléments lourds l'avantage potentiel d'ions plus lourds que He est perdu avec la dégradation des détecteurs à barrière de surface. La figure 1 illustre d'une part cet aspect en ce qui concerne les ions carbone mais rappelle aussi⁽⁶⁾ que les ions lithium pourraient constituer une alternative intéressante aux particules alpha surtout vers les basses énergies (2 MeV). Malheureusement la possibilité d'atteindre une énergie aussi élevée que possible pour séparer les éléments Ti et V n'est rencontrée sur notre machine qu'avec les particules alpha. On sait en effet produire ces particules à l'état de charge plus 2 soit à 8 MeV ce qui n'est pas le cas pour les ions lithium. On perd ainsi le bénéfice potentiel d'une meilleure résolution en profondeur.

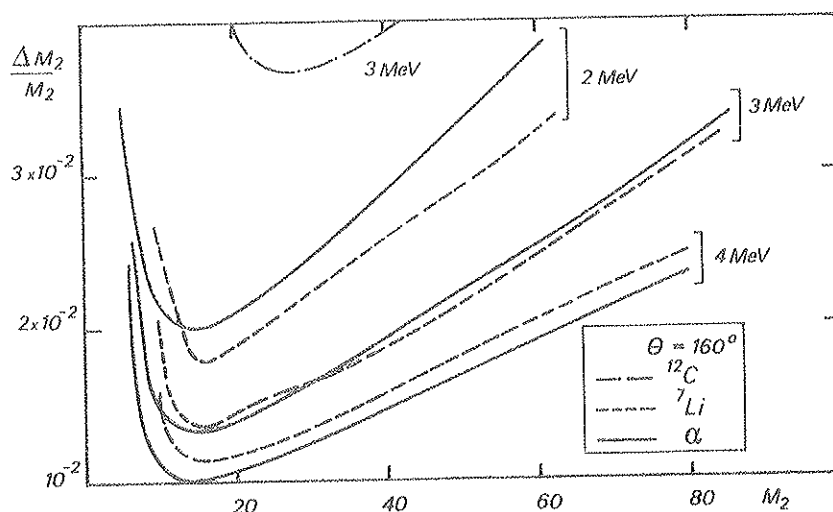


Figure 1 : Résolution en masse des particules alpha et des ions ^7Li et ^{12}C en fonction de la masse de l'atome cible et à différentes énergies incidentes.

Les taux de comptage attendus de telles expériences n'apparaissant pas critiques, on aura tout intérêt à travailler aux angles arrières aussi élevés que possible. On aura aussi ici une amélioration de la sélectivité mais surtout une minimisation de la diffusion multiple responsable de la déformation des

spectres à basse énergie ⁽⁷⁾ pour des cibles épaisses, ou comme on le verra responsable des "traînée" observées à partir des pics des éléments les plus lourds ⁽⁸⁾. La valeur adoptée dans ce travail a été de 160 degrés. La précision attendue des calculs d'un profil de concentration ou de l'épaisseur de telles couches passe par la précision avec laquelle est connue la variation du pouvoir d'arrêt dans les éléments constitutifs. On accorde généralement les meilleures précisions aux tables de ZIEGLER ⁽⁹⁾. On notera cependant que de simples expressions analytiques sont maintenant proposées, comme celle de ESKILDSEN ⁽¹⁰⁾ où le pouvoir d'arrêt a l'expression simple :

$$S(E) = \frac{A\sqrt{E}}{1+B\sqrt{E}+CE} \quad [1]$$

$S(E)$ est donné en $\text{ev}/(10^{15} \text{ at/cm}^2)$ pour E en ev . Les paramètres A , B , C dépendant du couple particule incidente-noyau cible sont tabulés. Pour les valeurs extrêmes de la gamme d'énergie que nous justifierons pour ce travail (2,3 et 7,6 MeV), le tableau 1 donne un excellent accord entre les deux procédures d'obtention du pouvoir d'arrêt.

Elément	$S(\text{KeV.cm}^2/\mu\text{g})$ à 2,3 MeV		$S(\text{KeV.cm}^2/\mu\text{g})$ à 7,6 MeV	
	ZIEGLER	RELATION [1]	ZIEGLER	RELATION [1]
O	1,151	1,135	0,545	0,544
Ar	0,776	0,775	0,397	0,385
Ti	0,782	0,774	0,388	0,401
Nb	0,586	0,576	0,292	0,284

Tableau 1 : Comparaison des valeurs des pouvoirs d'arrêt obtenues par la relation 1 et tabulées par ZIEGLER aux énergies 2,3 et 7,6 MeV.

On retiendra aussi qu'en ce qui concerne l'oxygène les tables de ZIEGLER donnent le pouvoir d'arrêt de cet élément à l'état solide ⁽⁹⁾ ce qui introduit une correction non négligeable mais justifiée par de nombreux exemples dans l'utilisation de la loi de BRAGG donnant le pouvoir d'arrêt dans le composé. Notons enfin que les seules données expérimentales publiées à notre connaissance sur les métaux, concernent Ti et V dans le domaine d'énergie 5-12 MeV ⁽¹¹⁾. L'écart maximal entre ces résultats et ceux de ZIEGLER n'excède pas 4% pour une précision maximale estimée à 3%.

Autre paramètre fondamental de l'analyse quantitative, la section efficace de rétrodiffusion élastique a longtemps constitué un atout majeur de la méthode, si elle peut être considérée comme purement coulombienne dans un domaine d'énergie défini et s'exprimer par la relation bien connue de RUTHERFORD :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 0,0052 \left(\frac{Z_1 Z_2}{E_0} \right)^2 \frac{\left[\cos\theta + \left(1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin\theta \right)^2 \right)^{1/2} \right]^2}{\sin^4\theta \left(1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin\theta \right)^2 \right)^{1/2}}$$

en barn par stéradian avec Z_1 et Z_2 les numéros atomiques du projectile et de la cible, M_1 et M_2 leur masse respective. E_0 et θ sont respectivement l'énergie incidente (en MeV) et l'angle de détection dans le système du laboratoire. Si le domaine de validité est bien connu en ce qui concerne l'oxygène par exemple ⁽¹²⁾ dont

l'énergie maximale ne doit pas excéder 2,3 MeV, les seules prédictions qu'on peut faire pour les autres éléments sont basées sur les limites supérieures que constitue la barrière coulombienne E_b . Malheureusement la transparence quantique de cette barrière abaisse ce seuil d'interaction nucléaire à des valeurs qu'EVANS⁽¹³⁾ estime empiriquement à $2/3 E_b$. Le tableau 2 constitue déjà une bonne indication qu'aucun des éléments lourds, à l'exception peut-être du niobium, n'aura une interaction purement coulombienne dans toute la gamme d'énergie envisagée.

ELEMENT	E_b (MeV)	$2/3 E_b$ (MeV)
C	4,13	2,75
O	4,87	3,25
Ar	7,91	5,27
Ti	9,12	6,09
V	9,37	6,24
Nb	13,98	9,32
Au	21,77	14,51

Tableau 2 : Valeurs de la barrière coulombienne pour les éléments considérés et estimations qualitatives des effets non coulombiens d'après (13).

A l'inverse aux basses énergies ce n'est que relativement récemment, à la suite des travaux de L'ECUYER et al.⁽¹⁴⁾ que l'effet d'écran des électrons périphériques a été pris en compte dans le calcul de la section efficace. Sans détailler ici leurs calculs on retiendra essentiellement que le meilleur accord obtenu avec des résultats expérimentaux résulte de l'utilisation de fonctions d'écran du type THOMAS-FERMI ou LENZ-JENSEN. La correction à apporter est alors de la forme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{RUTH.} \left(1 - 0,049 \frac{Z_1 Z_2^{2/3}}{E_{c.m.}} \right) \quad [2]$$

Une forme plus élaborée, prenant en compte l'angle de détection a aussi été plus récemment proposée par ANDERSEN et al.⁽¹⁵⁾. Elle fait intervenir un potentiel, V_1 dit L.N.S. décrit par LINDHARD, NIELSEN et SCHARFF⁽¹⁶⁾ et la correction où apparaît explicitement l'angle de détection s'exprime sous la forme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{RUTH.} \left\{ 1 - \left(\frac{V_1}{E_{c.m.}} \right)^2 \left[\frac{5}{4} - \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right] \right\} \quad [3]$$

En fait comme l'indique le tableau 3, on note que les corrections ainsi apportées sont en bon accord pour les deux modèles et n'excèdent pas 0,7% pour l'élément le plus lourd à l'énergie la plus basse à laquelle on se propose de travailler.

Ainsi à 2,3 MeV énergie maximale pour laquelle la section efficace sur l'élément le plus léger (O) est toujours RUTHERFORD, les corrections sur les sections efficaces sont pratiquement négligeables devant les autres causes d'erreurs. Malheureusement comme on le verra par la suite et comme

on peut le prévoir en ce qui concerne la séparation V et Ti, les mesures doivent être faites jusqu'au voisinage de 8 MeV, énergie maximale possible par notre machine. Nous avons donc déterminé expérimentalement les fonctions d'excitation des éléments Ar, Ti, V et Nb de 2 MeV à 7,6 MeV.

ELEMENT	Suivant L'ECUYER et al. (14)	Suivant ANDERSEN et al. (15)
C	0,06 %	0,07 %
O	0,09 %	0,10 %
Ti	0,28 %	0,31 %
V	0,30 %	0,33 %
Ar	0,22 %	0,24 %
Nb	0,63 %	0,67 %

Tableau 3 : Ecart relatif à la section efficace RUTHERFORD résultant de la correction d'effet d'écran des particules α en interaction à 2,3 MeV et 160°.

Ceci a été réalisé à partir de cibles NbO_2 , TiO_2 et VO_2 , suffisamment minces (< 60 nm) pour que la section efficace puisse être considérée comme constante sur toute l'épaisseur. Si pour le niobium, aucun écart à la diffusion de RUTHERFORD n'est décelable dans les limites de la précision expérimentale, il n'en est pas de même pour Ar, Ti et V comme le montrent les courbes de la figure 2 où on a représenté $\frac{\sigma_{\text{EXP}}}{\sigma_{\text{RUTH}}}$. Les barres d'erreurs correspondent à l'incertitude globale sur de telles mesures, incluant l'homogénéité des couches pour lesquelles le point d'impact aurait pu se décaler. Nous pouvons conclure qu'à partir de 4,8 MeV une déviation nette et concordante à la relation de RUTHERFORD est montrée pour les éléments Ti et V. Leurs sections efficaces respectives ont été calculées à 7,6 MeV soit 30 mb/sr pour Ti et 32 mb/sr pour V avec une précision de 3%. Nous avons aussi représenté la courbe pour Ar d'où l'on déduit qu'au moins 3,8 MeV constitue la limite à la diffusion RUTHERFORD. A cette énergie Ar, Ti et V peuvent être considérés comme interagissant de façon coulombienne avec les particules alpha. La précision sur cette courbe d'argon est moins bonne car obtenue à partir de couches complexes, les seules contenant assez d'argon pour en avoir le tracé. Ceci explique pourquoi la section efficace mesurée à 7,6 MeV n'est connue qu'à 12%.

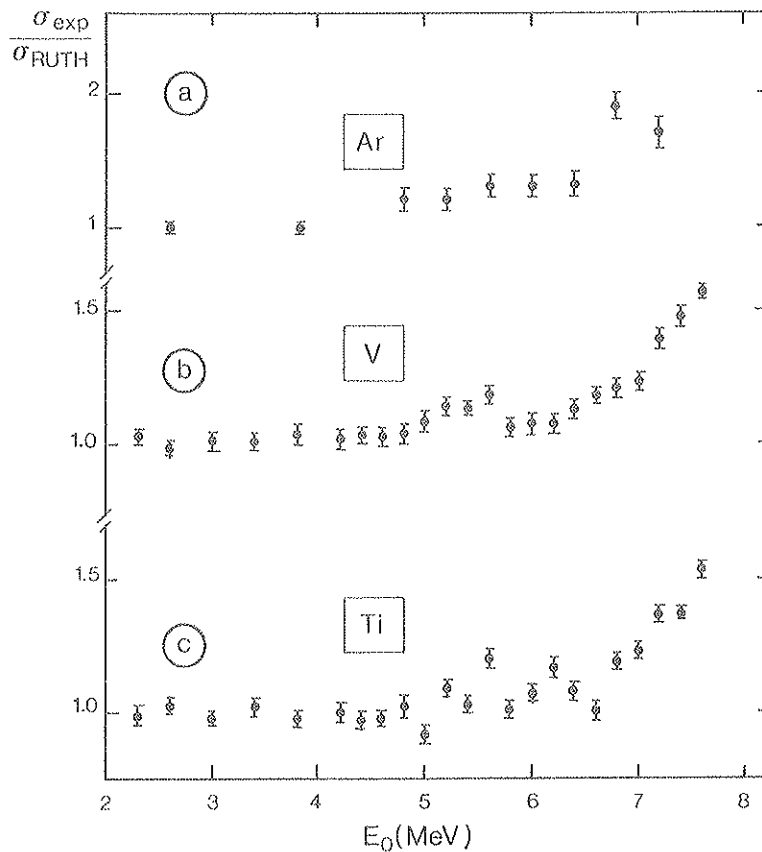


Figure 2 : Evolution du rapport $\frac{\sigma_{EXP}}{\sigma_{RUTH}}$ pour les éléments Ar(a), V(b) et Ti(c) dans la gamme d'énergie 2 - 7,6 MeV pour des particules alpha, rétrodiffusion à 160°.

II-2) Prédictions théoriques

La connaissance des différents paramètres explicités précédemment permet la reconstitution par programme des spectres de couches pour lesquelles les seules données supplémentaires à injecter, sont les concentrations et les épaisseurs. Un tel programme développé au laboratoire et décrit en détail par JEANNEROT⁽¹⁷⁾ permet de prévoir, en fonction de l'épaisseur des couches étudiées, l'énergie incidente à utiliser pour éviter le recouvrement des pics caractéristiques des différents éléments. Actuellement implanté sur le VAX 750 de l'I.P.N., il permet de traiter 15 éléments pouvant être répartis sur 4 couches. Nous en donnons au préalable une description succincte.

a) Principe du programme de reconstitution

Ce processus a deux objectifs : d'abord le calcul pour une énergie détectée donnée E_{S1} de l'énergie à laquelle a eu lieu la rétrodiffusion E_1 et la profondeur X_1 correspondante, ensuite le calcul du nombre relatif d'événements associés à l'intervalle d'énergie ΔE correspondant à cette énergie (profondeur) soit le contenu d'un canal du spectre (figure 3).

Le calcul des énergies d'entrée, de sortie et des profondeurs associées est un calcul aller-retour. A des énergies avant rétrodiffusion successivement obtenues par itération grâce à un décrétement constant, nous faisons correspondre par l'intermédiaire des parcours, des profondeurs, des énergies de

rétrodiffusion, des parcours de retour, et enfin des énergies de sortie. Des tableaux de valeurs étant construits, à partir des énergies de sortie correspondant aux canaux du spectre (distants de la pente de conversion) nous remontons par interpolation, aux énergies de rétrodiffusion et aux énergies avant rétrodiffusion.

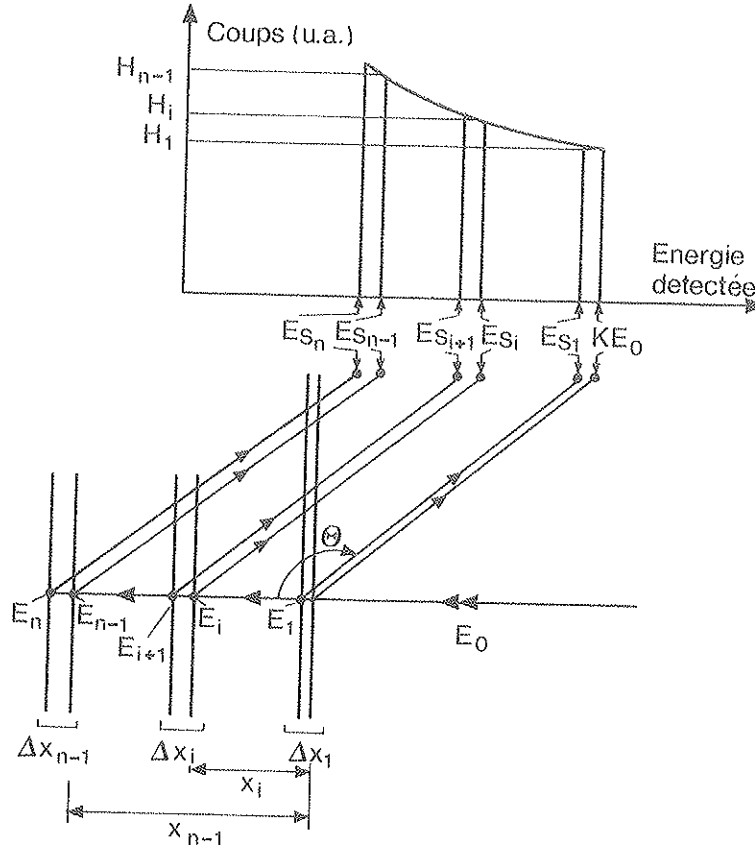


Figure 3 : Schéma illustratif de la structure d'un spectre de rétrodiffusion.

L'utilisation des expressions analytiques d'ESKILDSEN⁽¹⁰⁾ sur les pouvoirs d'arrêt mais aussi sur les parcours permet d'éviter de réserver un tableau préalable : énergie-pouvoirs d'arrêt-parcours (calculé d'après les pouvoirs d'arrêt). En effet l'expression du parcours s'exprime par :

$$R(E) = \int_0^E \frac{dE'}{S(E')} = \frac{2\sqrt{E} + BE + \frac{2}{3}E^{3/2}}{A}$$

Le nombre d'évènements correspondant au contenu d'un canal, soit à une tranche d'épaisseur ΔX_i à la profondeur X_i s'exprime classiquement par :

$$H_i = Q \sigma_{E_i,e} \Omega \text{ ne } E \frac{1}{[S]_{E_i}^e} \frac{1}{\cos \theta_1} \quad [4]$$

- Ω : représente le nombre total de particules incidentes
 Ω : l'angle solide de diffusion
 $\sigma_{E_i, e}^e$: la section efficace différentielle à l'énergie E_i pour l'élément e considéré
 ϵ : la pente de conversion en KeV/canal
 n_e : le nombre d'atomes de l'élément e par μg du matériau
 θ_1 : l'angle entre la normale à la cible et la direction inverse du faisceau incident
 $[S]_{E_i}^e$: est le paramètre de perte d'énergie par rétrodiffusion sur l'élément e dans le milieu considéré, à l'énergie E_i . On l'exprime classiquement ($\text{KeV}/\mu\text{g}/\text{cm}^2$) par :

$$[S]_{E_i}^e = \frac{K}{\cos \theta_1} S_{E_i} + \frac{1}{|\cos(\theta - \theta_1)|} S_{KE_i} \quad [5]$$

où K est le facteur cinématique d'expression bien connue :

$$K = \left[\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_1^2 - M_2^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad [6]$$

les suffixes 1 et 2 s'adressant respectivement au projectile et au noyau cible.

Ainsi connaissant la loi de variation de la section efficace (RUTHERFORD dans le programme) et les valeurs du pouvoir d'arrêt dans tout le domaine d'énergie couvert, chaque contribution élémentaire peut être calculée canal par canal. En fait un des éléments sert de référence et sa contribution est normalisée pour éliminer les contributions de Ω et Ω . Le spectre total résulte de la somme des différentes contributions élémentaires.

Enfin le programme inclut une convolution du front de montée par la résolution expérimentale et du front de descente par cette contribution aggravée du "straggling".

b) Application aux oxydes de Ti, V, Nb et leurs composés

Dans le cas des oxydes simples la séparation en masse entre O, Ti, V ou Nb étant largement suffisante à 2,3 MeV, le seul problème qui puisse se poser est la présence d'argon dans les couches. Dans ces conditions deux gammes d'épaisseurs maximales analysables seront définies. Comme l'indique le **tableau 4** la première gamme donne les épaisseurs maximales analysables pour l'oxygène à 2,3 MeV où aucune correction de section efficace n'est à effectuer (limite du recouvrement oxygène-métal). La deuxième indique quelles sont les épaisseurs maximales analysables sans que l'argon interfère avec le métal. Les conditions d'analyse sont alors de 3,8 MeV énergie pour laquelle le rapport $\frac{n_{\text{Ar}}}{n_{\text{M}}}$ (écrit par la suite Ar/M, M désignant ici le métal) peut être déterminé dans les conditions d'interaction RUTHERFORD. Bien entendu une deuxième analyse sera nécessaire pour établir le rapport $\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{M}}}$ (écrit par la suite O/M).

		Oxydes sans Ar		$\frac{Ar}{M} = 0.05$	
Oxyde	Densité	e ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	e (nm)	e ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	e (nm)
NbO	7,3	710	970	540	750
NbO ₂	5,9	650	1100	500	850
Nb ₂ O ₅	4,47	630	1400	470	1050
VO ₂	4,34	420	1000	140	320
V ₂ O ₅	3,36	410	1220	130	400
TiO ₂	4,26	340	800	80	190

Tableau 4 : Epaisseurs maximales analysables pour les couches d'oxydes simples dans les conditions a) 2,3 MeV (limite de recouvrement O-M) b) 3,8 MeV (limite de recouvrement Ar-M).

Les conditions vont être, bien entendu, plus restrictives pour les mélanges d'oxydes. En ce qui concerne $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ la seule expérience où tous les éléments peuvent être séparés à 2,3 MeV, concerne des couches d'épaisseur inférieure à $35 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Comme le montre la **figure 4**, la limitation est due ici à la séparation Ar-Ti. On notera que la convolution des fronts de montée et de descente par la fonction d'instrumentation est une limitation supplémentaire sur l'épaisseur maximale analysable. Dans tous les autres cas une ou deux analyses supplémentaires sont nécessaires à l'énergie 3,8 MeV (limite Ar RUTHERFORD) et 8 MeV (séparation maximale de Ti et Nb pour des couches très épaisses). Les **tableaux 5a** et **5b** font le bilan des épaisseurs maximales analysables suivant les conditions d'analyse pour des couches prises arbitrairement $\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_2$ sans ou avec présence d'argon (pris alors à 5% de Nb + Ti). Dans tout ce qui suit on conviendra d'écrire $\frac{n_O}{n_{Ti} + n_{Nb}}$ ou $\frac{n_O}{n_{Ti} + n_V}$ ou $\frac{n_{Ar}}{n_{Ti} + n_{Nb}}$ ou $\frac{n_{Ar}}{n_{Ti} + n_V}$ ou $\frac{n_V}{n_{Ti} + n_V}$ ou $\frac{n_{Nb}}{n_{Ti} + n_{Nb}}$ sous la forme $\frac{O}{Ti + Nb}$, $\frac{O}{Ti + V}$, $\frac{Ar}{Ti + Nb}$, $\frac{Ar}{Ti + V}$, $\frac{V}{Ti + V}$, $\frac{Nb}{Ti + Nb}$.

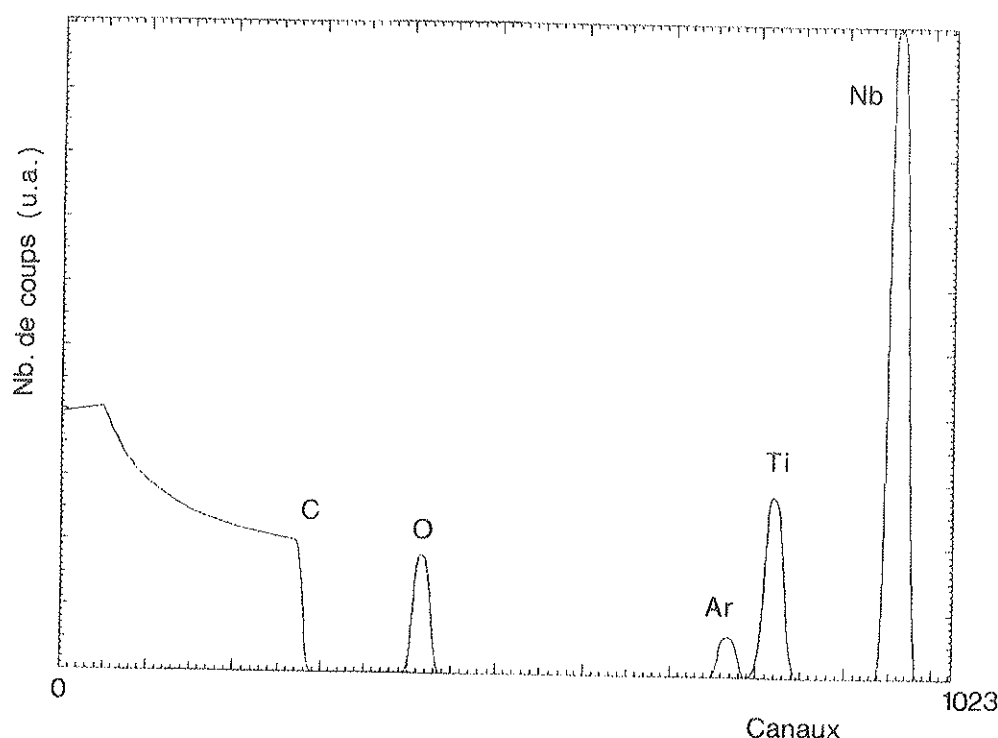


Figure 4 : Spectre RBS théorique reconstitué d'une cible $\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_2$ ($\text{Ar}/(\text{Ti}+\text{Nb}) = 0.05$) de $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'épaisseur. Particule incidente alpha 2,3 MeV. Résolution 16 KeV.

$e(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$	$e(\text{nm})$	Cause de la limitation	Conditions d'analyse et résultats attendus
< 140	275	recouvrement Ti-Nb	à 2,3 MeV on obtient les deux rapports $\frac{\text{O}}{\text{Ti} + \text{Nb}}$ et $\frac{\text{Nb}}{\text{Nb} + \text{Ti}}$
140-450	275-885	recouvrement O-Ti à 2,3 MeV	deux analyses sont nécessaires - à 8 MeV on obtient le rapport $\frac{\text{Nb}}{\text{Nb} + \text{Ti}}$ - à 2,3 MeV le rapport $\frac{\text{O}}{\text{Nb} + \text{Ti}}$
450-1000	885-1970	recouvrement Ti-Nb à 8 MeV	seul le rapport $\frac{\text{Nb}}{\text{Nb} + \text{Ti}}$ peut être obtenu à 8 MeV

Tableau 5a : Possibilité d'analyse des couches $\text{Ti}_{0,5} \text{Nb}_{0,5} \text{O}_2$ (sans Ar).

$e(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$	$e(\text{nm})$	Cause de la limitation	Conditions d'analyse et résultats attendus
< 35	< 70	recouvrement Ar-Ti à 2,3 MeV	une seule analyse à 2,3 MeV permet d'obtenir les rapports $\frac{\text{O}}{\text{Ti} + \text{Nb}}$, $\frac{\text{Ti}}{\text{Ti} + \text{Nb}}$ et $\frac{\text{Ar}}{\text{Ti} + \text{Nb}}$
35 à 100	70-200	recouvrement Ar-Ti à 3,8 MeV	l'analyse à deux énergies est nécessaire - à 3,8 MeV on obtient les rapports $\frac{\text{Ti}}{\text{Ti} + \text{Nb}}$ et $\frac{\text{Ar}}{\text{Ti} + \text{Nb}}$ - à 2,3 MeV on obtient le rapport $\frac{\text{O}}{\text{Ti} + \text{Nb}}$
100 à 300	200-580	recouvrement Ar-Ti à 8 MeV	deux valeurs d'énergie sont nécessaires - à l'énergie maximale (8 MeV) sont déterminés les rapports $\frac{\text{Ar}}{\text{Ti}}$ et $\frac{\text{Ti}}{\text{Ti} + \text{Nb}}$ - à 2,3 MeV on obtient le rapport $\frac{\text{O}}{\text{Ti} + \text{Nb}}$

Tableau 5b : Possibilité d'analyse de la couche $\text{Ti}_{0,5} \text{Nb}_{0,5} \text{O}_2$ ($\frac{\text{Ar}}{\text{Ti} + \text{Nb}} = 0.05$).

En ce qui concerne les couches obtenues à partir des oxydes de Ti et V, à 2,3 MeV énergie à laquelle l'oxygène doit être dosé, les contributions dues au titane et au vanadium ne peuvent être séparées quelle que soit l'épaisseur de la couche. Néanmoins un point d'inflexion peut être observé si la résolution du détecteur est inférieure ou de l'ordre de 16 KeV. Les spectres de la figure 5 sont obtenus à partir d'une cible $Ti_{0.5} V_{0.5} O_2$ de $30 \mu g/cm^2$ d'épaisseur ($\frac{Ar}{V+Ti} = 0,05$) déposée sur un substrat de carbone. Ces spectres traduisent l'allure générale des spectres obtenus à partir de ce type de cible aux énergies 2,3 MeV et 7,6 MeV. Le tableau 6 qui a la même structure que le tableau 5, résume les différentes prédictions faites à partir de la cible $Ti_{0.5} V_{0.5} O_2$.

$e(\mu g/cm^2)$	$e(nm)$	Cause de la limitation	Conditions d'analyse et résultats attendus
< 60	< 140	recouvrement Ti et V à 8 MeV	deux énergies d'analyse sont nécessaires - à l'énergie maximale de l'accélérateur (8 MeV) on détermine le rapport $\frac{Ti}{V+Ti}$ - à 2,3 MeV on détermine le rapport $\frac{O}{V+Ti}$
60 - 340	140 - 750	recouvrement Ti - O à 2,3 MeV	seul le rapport $\frac{O}{V+Ti}$ peut être obtenu à 2,3 MeV

Tableau 6a : Possibilité de l'analyse de la couche $Ti_{0.5} V_{0.5} O_2$ (sans Ar).

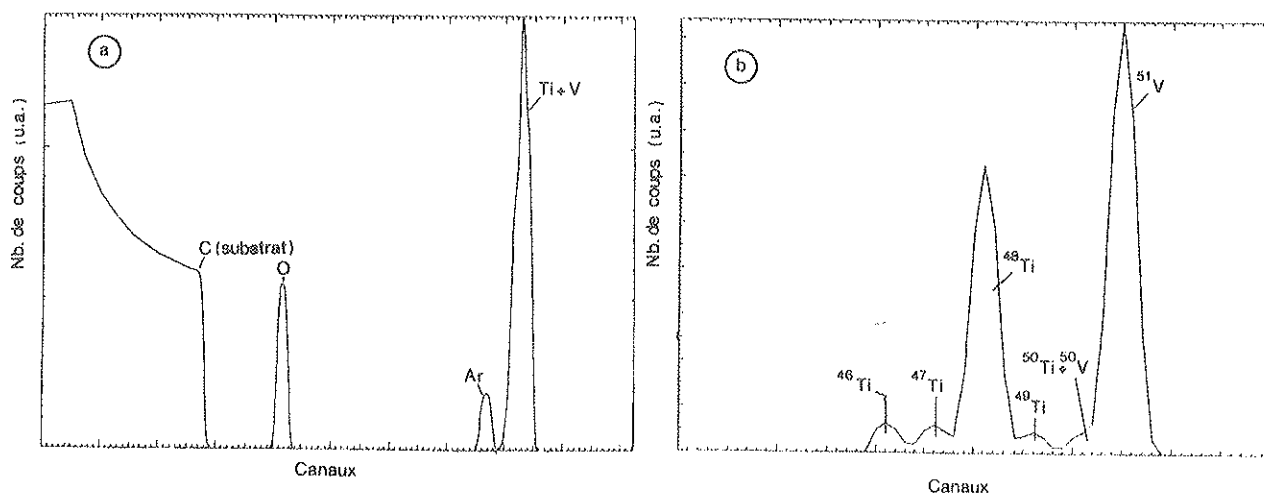


Figure 5 : Spectre RBS théorique reconstitué d'une cible $Ti_{0.5} V_{0.5} O_2$ ($Ar/(Ti+V) = 0,05$) de $30 \mu g/cm^2$.

a) $E_0 = 2,3$ MeV, avec une résolution de 16 KeV

b) $E_0 = 8$ MeV, avec une résolution de 21 KeV

(zone limitée à Ti + V).

e($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	e(nm)	Cause de la limitation	Conditions d'analyse et résultats attendus
< 35	< 80	recouvrement Ti et Ar 2,3 MeV	deux énergies d'analyse sont nécessaires - à 8 MeV on obtient le rapport $\frac{V}{V + Ti}$ - à 2,3 MeV on obtient les rapports $\frac{O}{V + Ti}$ et $\frac{Ar}{V + Ti}$
35 - 60	80 - 140	la procédure de déconvolution des signaux Ti-V à 8 MeV devient très imprécise	trois analyses sont nécessaires - à 8 MeV on détermine le rapport $\frac{V}{V + Ti}$ par déconvolution - à 3,8 MeV on détermine le rapport $\frac{Ar}{V + Ti}$ - à 2,3 MeV on détermine le rapport $\frac{O}{V + Ti}$
60 - 320	140 - 750	recouvrement Ar - Ti à 3,8 MeV	- à 8 MeV on obtient le rapport $\frac{Ar}{V + Ti}$ - à 2,3 MeV on obtient le rapport $\frac{O}{V + Ti}$ le rapport $\frac{V}{V + Ti}$ ne peut être déterminé

Tableau 6b : Possibilité de l'analyse de la couche $Ti_{0,5} V_{0,5} O_2$ ($\frac{Ar}{V + Ti} = 0,05$).

CHAPITRE II

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

I - ACCELERATEUR ET VOIE DE FAISCEAU

Tant les expériences de rétrodiffusion élastique que de diffusion élastique et détection aux angles avant de noyaux de recul ont été effectuées auprès de l'accélérateur **VAN DE GRAAFF** vertical 4 MV de l'Institut de physique nucléaire de LYON. La machine utilise presque exclusivement actuellement la source PENNING à cathode froide proposée initialement par HEINICKE et al ⁽¹⁸⁾ et développée par le service de l'accélérateur ⁽¹⁹⁾. Elle est conçue essentiellement pour la production d'ions multichargés. Sa durée de vie (changement de la cathode et de l'anti-cathode) a été typiquement de 400 heures en utilisation alternative de particules alpha et d'ions ¹⁵N. L'utilisation plus récente d'ions plus lourds comme Ar (utilisés dans le cadre de ce travail en production de noyaux de recul) a posé le problème d'une abrasion importante du canal d'extraction en tantale conduisant à des court - circuits intempestifs des électrodes par la matière pulvérisée souvent en fins copeaux. Une modification des dimensions de la chambre de décharge (diamètre de 8 mm. passé à 5 mm) semble avoir permis de résoudre ce problème puisque des "runs" continus de plus de 100 heures en argon ont récemment pu être réalisés et une durée totale de fonctionnement de 600 heures atteinte. L'utilisation prévue d'hexaborure de lanthane devrait encore améliorer ces performances.

Rappelons qu'un système de tri à champs croisés placé après la lentille de EINZEL permet d'éviter un débit prohibitif de courant ionique dans le tube par les faisceaux de plus faibles états de charge, les plus abondants.

L'aimant d'analyse à double focalisation peut être alimenté jusqu'à une intensité de 400 A, ce qui compte tenu de ses caractéristiques : $I^2 = 3886 \frac{M}{q} - \frac{T}{q}$ où T est l'énergie en MeV M et q respectivement la masse et la charge de la particule analysée, limite la tension d'accélération de cette particule à $V = \frac{41}{M/q}$. On rappellera également que l'optique ionique des voies d'analyse a été conçue pour une focalisation optimale dans la chambre d'analyse centrée à 1.80 m du triplet de lentilles quadrupolaires. Par ailleurs un système d'asservissement des paramètres optiques a été réalisé. Après avoir déterminé les relations linéaires entre fréquence du gaussmètre et paramètres électriques des dispositifs suivant :

- bobines de déflexion avant l'aimant, - lentilles de focalisation avant et après l'aimant, - lentilles électrostatiques du champ croisé et lentilles électromagnétiques sur la voie d'analyse, - des modules asservis à la fréquence de l'aimant permettent l'ajustement automatique de ces paramètres.

Le dispositif de tri à champs croisés sur la voie de faisceau permet l'élimination des faisceaux parasites comme ceux rencontrés avec les ions $^{15}\text{N}^{(17)}$. Cette procédure est utile si la pureté des gaz ou l'étanchéité de la source est en cause : contamination de $^4\text{He}^{++}$ par H_2 de $^{40}\text{Ar}^{5+}$ par $^{16}\text{O}^{2+}$ etc.

Une reproductibilité meilleure que 1 % de la position et de la dimension du spot est ainsi obtenue. Bien entendu ce système est suffisamment souple pour s'adapter à une nouvelle optique et son développement peut inclure l'asservissement du courant d'aimant par la fréquence RMN des sondes.

Les intensités maximales obtenues sur les cibles sont typiquement de 80 nA pour les particules alpha deux fois chargées à l'énergie maximale de la machine. Pour les ions argon les meilleures performances sont respectivement 70, 40 et 5 nA pour les états de charge 3, 4 et 5.

La figure 6 donne une vue schématique de l'ensemble de la voie d'analyse réservée à ces expériences.

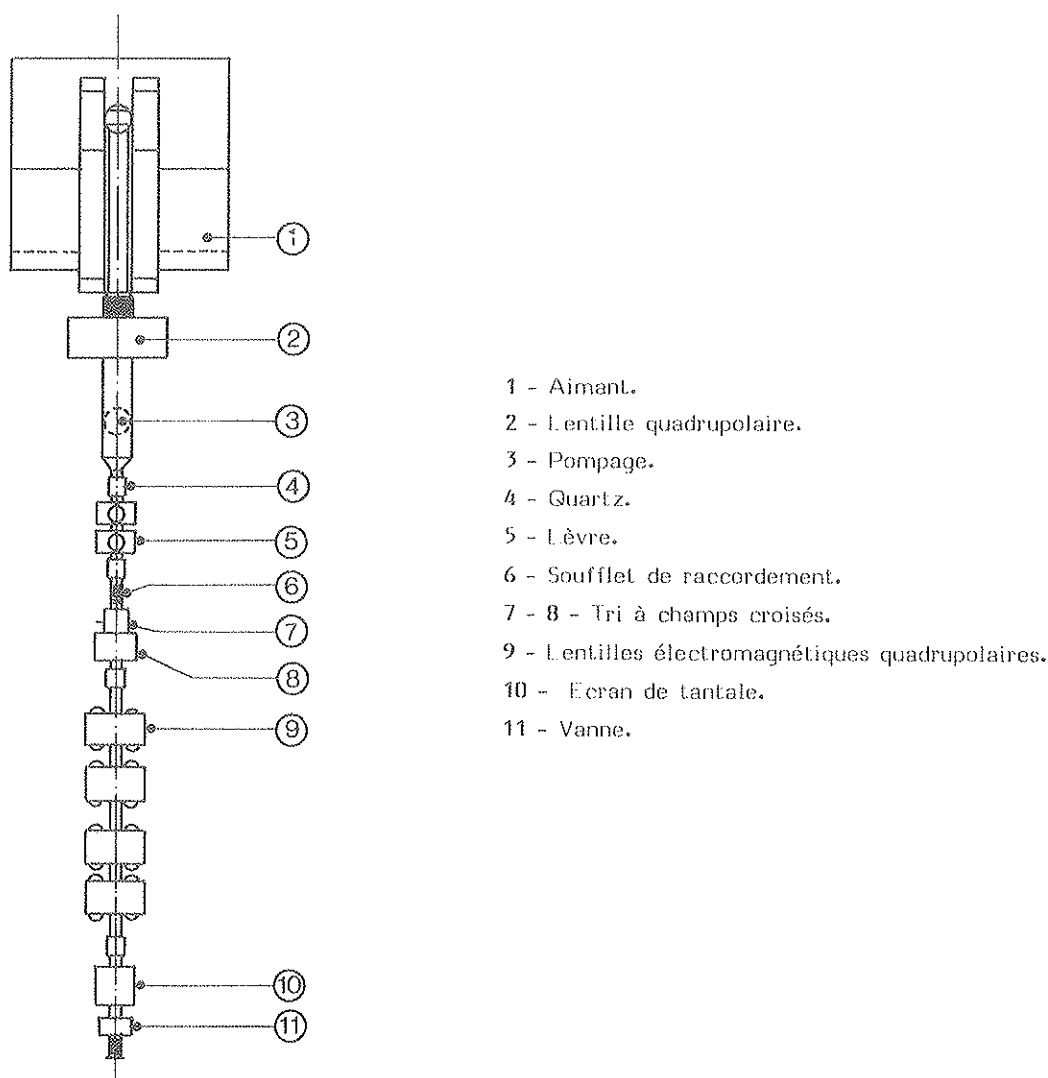


Figure 6 : Voie d'irradiation utilisée dans ce travail auprès de l'accélérateur VDG 4MV.

II - CHAMBRE D'ANALYSE ET SYSTEMES DE DETECTION

Déjà décrite par ailleurs (20) cette chambre est équipée de deux détecteurs à barrière de surface de distance à la cible ajustable entre 50 mm et 150 mm. Un détecteur est fixe à 150 degrés, l'autre mobile entre 0 et 160 degrés avec une précision de $1/10^{\text{ème}}$ de degré. Par ailleurs une sortie à 30 degrés permet l'équipement de la base de temps de vol comme l'indique le schéma de la figure 7. Un détecteur à prise de temps est situé dans l'enceinte même de la chambre à une distance de 135 mm de la cible. L'autre détecteur se trouve dans une chambre autonome reliée à la chambre principale par un tube de 25 mm de diamètre intérieur et 1 m de longueur. Le vide dans cette chambre est de $5 \cdot 10^{-7}$ Torr maintenu par une pompe à diffusion de 150 l/s. Dans l'enceinte principale le vide est assuré par une pompe turbomoléculaire de 500 l/s. Un cylindre en cuivre muni des ouvertures nécessaires à l'irradiation et à la détection entoure le porte-cible et est refroidi à la température de l'azote liquide. Dans ces conditions le vide dans l'enceinte atteint 10^{-7} Torr. Par ailleurs ce cylindre est polarisé négativement pour assurer une meilleure collection des électrons secondaires sur le porte-cible isolé. Les dimensions du spot d'analyse sont définitivement fixées par un montage de deux diaphragmes distants de 100 mm et situés à l'entrée de la chambre : leurs diamètres sont de 2 mm pour le principal et de 3 mm pour l'anti-halo situé à 200 mm de la cible. Le spot ainsi défini a moins d'un mm de diamètre pour une incidence normale.

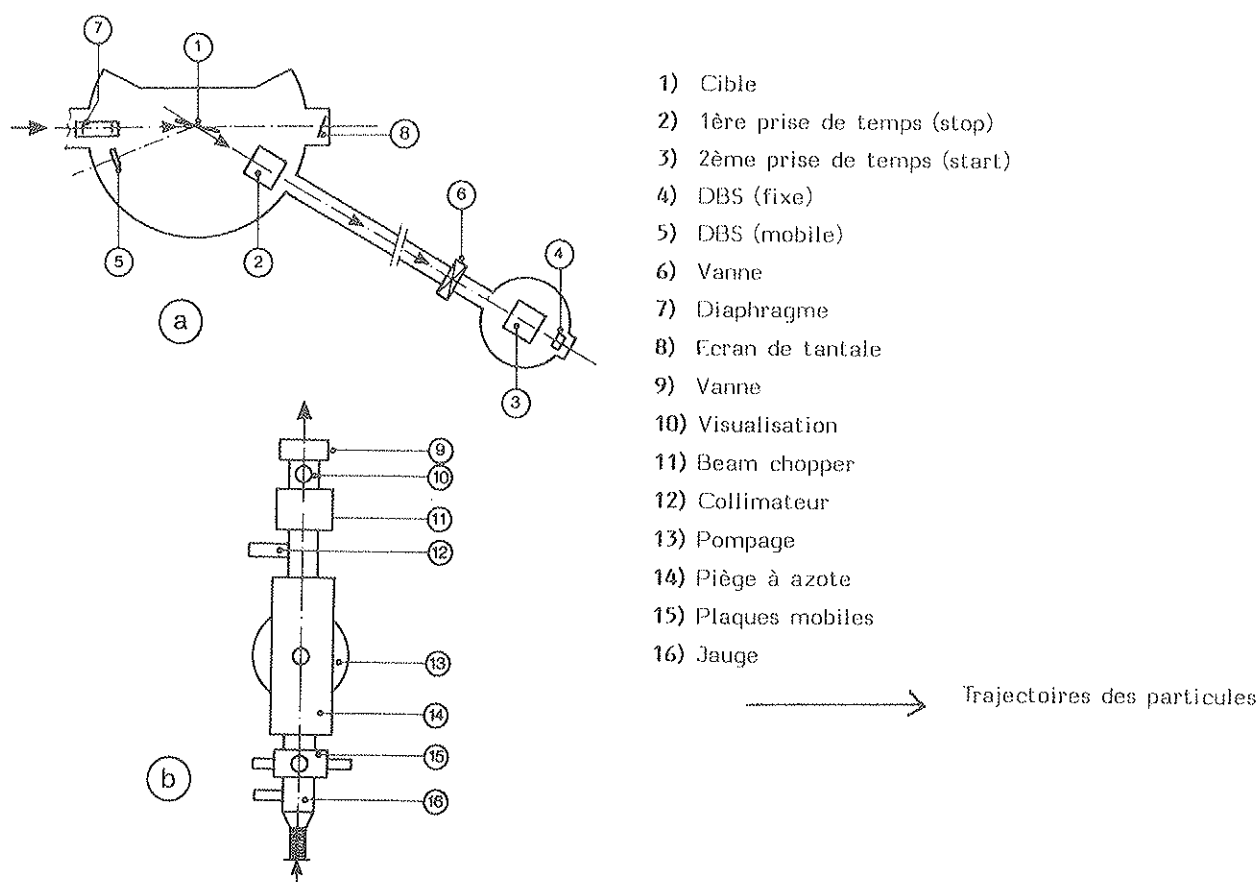


Figure 7 : a) Schéma simplifié de la chambre de réaction
 b) Voie de faisceau associée à cette chambre

Le porte échantillons coulissant permet d'exposer au faisceau par translation jusqu'à 4 cibles de dimensions maximales $10 \times 7 \text{ mm}^2$. Son introduction dans la chambre se fait par l'intermédiaire d'un sas de faibles dimensions (cylindre de 120 mm de diamètre et de 120 mm de hauteur) ce qui permet de ne pas casser le vide dans l'enceinte elle-même et d'atteindre le vide de transfert en un temps relativement court (10 mn). Par ailleurs le porte-cible est orientable et permet un repérage précis de l'angle d'incidence, au un dixième de degré. La surface des cibles est placée géométriquement sur l'axe de rotation du porte-cible au centre de la chambre, ce qui est très important pour la détection aux angles avant (noyaux de recul). Pour la partie rétrodiffusion élastique nous avons essentiellement utilisé un détecteur de 20 mm^2 de surface et de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur (ORTEC, 13143 A) placé à 70 mm de la cible. Ce détecteur était diaphragmé à l'aide d'un diaphragme circulaire de 4 mm de diamètre d'où un angle solide de 2.65 msr. La chaîne électronique était composée d'un préamplificateur ORTEC 125 et d'un amplificateur TENNELEC TC 205 A. L'analyseur multicanal TRACOR couplé à cette chaîne permet grâce à ses 4 zones mémoires de 1024 canaux le stockage dans une zone et un traitement des spectres dans les autres zones. Le traitement de spectres mais aussi le transfert de spectres expérimentaux vers un ordinateur à distance a d'abord été rendu possible par connexion MODEM au HEWLETT-PACKARD 21 MX. Actuellement la liaison s'effectue par une liaison RS 232 (utilisée à une vitesse de 2400 Bauds) vers le ordinateur VAX 750 où sont implantés les programmes de traitements décrits aux chapitres 1 et 3 de cette partie et en annexe pour la deuxième partie.

CHAPITRE III

TRAITEMENT DES SPECTRES EXPERIMENTAUX

ET

PRECISION DE LA METHODE

I - TRAITEMENT DES SPECTRES EXPERIMENTAUX

Nous avons défini dans le **chapitre I** (II 2/b) dans quelles conditions les spectres expérimentaux pouvaient être exploités, ces conditions portant essentiellement sur la séparation des contributions élémentaires. Nous explicitons ici les relations permettant d'accéder à la stoechiométrie des films (analyse globale moyenne ou à des mesures sur une partie seulement des films (recouvrement inévitable). Une donnée supplémentaire est cependant à prendre en compte dans le dépouillement de tels spectres : l'existence d'un bruit de fond inhérent à la méthode même et que nous discuterons au paragraphe II en rapport avec la précision des mesures. Dans l'hypothèse de travail sur les pics non interférents, la concentration totale moyenne d'un élément B par rapport à un élément A dans un composé $A_{(1-x)}B_x$ s'exprime par :

$$x = \frac{1}{1 + \frac{A_A \sigma_B(E_0)}{A_B \sigma_A(E_0)}} \quad [1]$$

où s_A et s_B représentent l'aire sous les pics des éléments correspondants (bruit de fond déduit) et σ_A et σ_B les sections efficaces différentielles à l'énergie E_0 d'analyse. Cette relation est toujours valable si la section efficace est soit considérée comme constante sur l'épaisseur de la couche (couche mince) soit varie de façon identique dans chaque cas en fonction de l'épaisseur (cas **RUTHERFORD** en particulier). Cette première procédure est illustrée par la **figure 8a** dans le cas de la séparation Ti,V d'une couche $Ti_{0.3}V_{0.7}O_{2.04}$ analysée à 7,6 MeV.

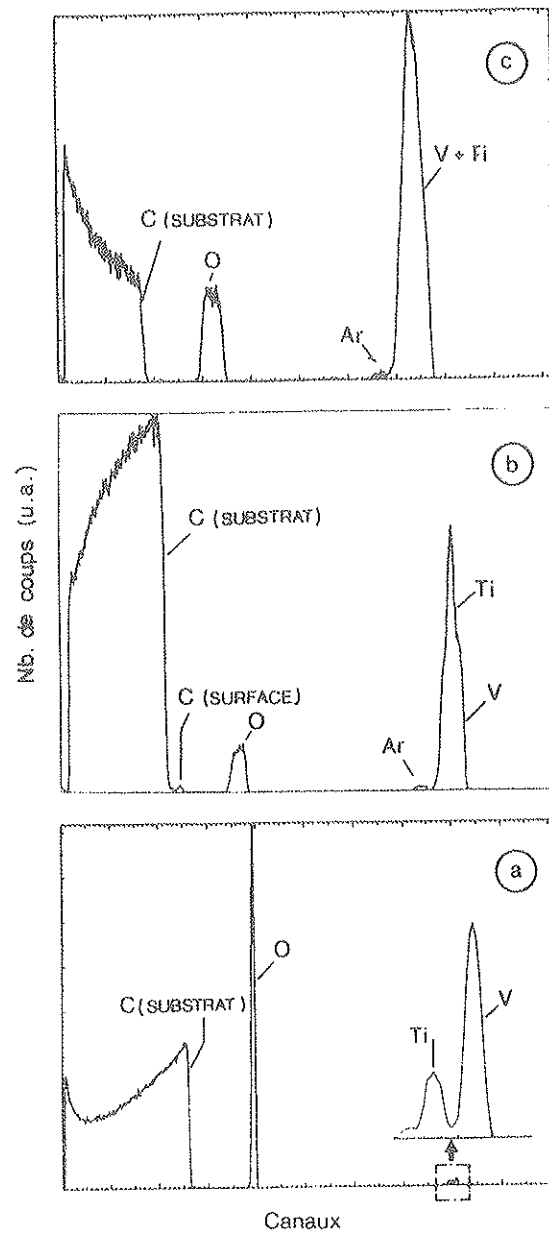


Figure 8 - Spectres de rétrodiffusion alpha d'une cible $\text{Ti}_{0.3}\text{V}_{0.7}\text{O}_{2.04}$ de $45 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ d'épaisseur déposée sur un substrat de carbone.

- a) Energie incidente : 7.6 MeV
- b) Energie incidente : 3.8 MeV
- c) Energie incidente : 2.3 MeV

L'expression (1) permettra donc d'exprimer x dans les composés $Ti_{(1-x)}M_xO_2$ dans les conditions de séparation définies au chapitre I. On notera en particulier que pour Ti et V séparables à 7.6 MeV

$$\frac{\sigma_{Ti}}{\sigma_V} = 1,06 \frac{\sigma_{Ti} \text{ RUTH.}}{\sigma_V \text{ RUTH.}}$$

La quantité d'argon présente dans les couches où $Z = \frac{n_{Ar}}{n_M + n_{Ti}}$ s'exprime par $n = \frac{n_O}{n_{Ti} + n_M}$

$$Z = \left[(1-x) \frac{\sigma_{Ti}}{\sigma_{Ar}} + x \frac{\sigma_M}{\sigma_{Ar}} \right] \frac{A_{Ar}}{A_{Ti+M}} \quad [2]$$

où S_{Ti+M} représente l'aire totale sous les pics de Ti et M (Nb ou V). Les différentes sections efficaces (σ) sont calculées suivant la relation de RUTHERFORD jusqu'à 3.8 MeV. Ces conditions correspondent au spectre de la figure 8b où Ar apparaît séparé de Ti + V.

Enfin dans le cas le plus général le rapport oxygène sur métal

est déterminé à partir de :
$$\frac{n_O/n_Z}{(n_{Ti} + n_M)/n_Z} \quad [3]$$

où n_Z représente la somme des contributions Ti, M et Ar à travers $\Delta_Z = \Delta_{Ar+Ti+M}$

comme
$$\frac{n_O}{n_Z} = \frac{A_O}{A_Z} \frac{1}{\sigma_O} \left[\frac{n_Z}{1+n_Z} \sigma_{Ar} + \frac{1-x}{1+n_Z} \sigma_{Ti} + \frac{x}{1+n_Z} \sigma_M \right]$$

et
$$\frac{n_{Ti} + n_M}{n_Z} = \frac{1}{1+n_Z}$$

alors :
$$n = \left[Z \sigma_{Ar} + x \sigma_M + (1-x) \sigma_{Ti} \right] \frac{1}{\sigma_O} \frac{A_O}{A_Z}$$

relation valable jusqu'à 2.3 MeV (limite de validité de l'analyse de l'oxygène, toutes les sections efficaces suivant la loi de RUTHERFORD). Cette procédure s'applique à la figure 8c toujours pour la couche $Ti_{0,3}V_{0,7}O_{2,04}$

En ce qui concerne plus particulièrement les couches $Ti_{(1-x)}V_xO_2$ dont nous avons vu précédemment que l'analyse était toujours possible jusqu'à une épaisseur de 80 nm (7.6 MeV) il faut cependant noter qu'une déconvolution reste toujours nécessaire. Ceci est dû aux interférences entre isotopes de Ti (^{49}Ti 5.5 % - ^{50}Ti 5.3 %) et de V (^{50}V 0.25 %) (fig. 9a).

Dans la limite d'épaisseur telle que le front de descente de ^{51}V et le front de montée de ^{48}Ti soient suffisamment séparés, on peut toujours ajuster ce front de montée à celui d'un pic de Ti expérimental de largeur voisine (à partir d'une couche $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Nb}_x\text{O}_2$ par exemple **fig 9b**). En soustrayant les spectres a et b de la **figure 9** on obtient V diminué de la contribution de l'isotope ^{50}Ti (**fig. 9c**) qui lui-même soustrait de (a) donne le Ti avec ses composantes isotopiques (**fig. 9d**). La précision sur cette opération est fonction, bien évidemment, du degré d'ajustement du pic b au pic a mais on peut toujours par rotation de la cible où Ti est séparé, rendre cet ajustement optimal. Si on tolère une précision de 10 % sur le rapport $\frac{\eta_V}{\eta_V + \eta_{\text{Ti}}}$ lui-même supérieur ou égal à 10 %, cette déconvolution est applicable jusqu'à une épaisseur de 140 nm.

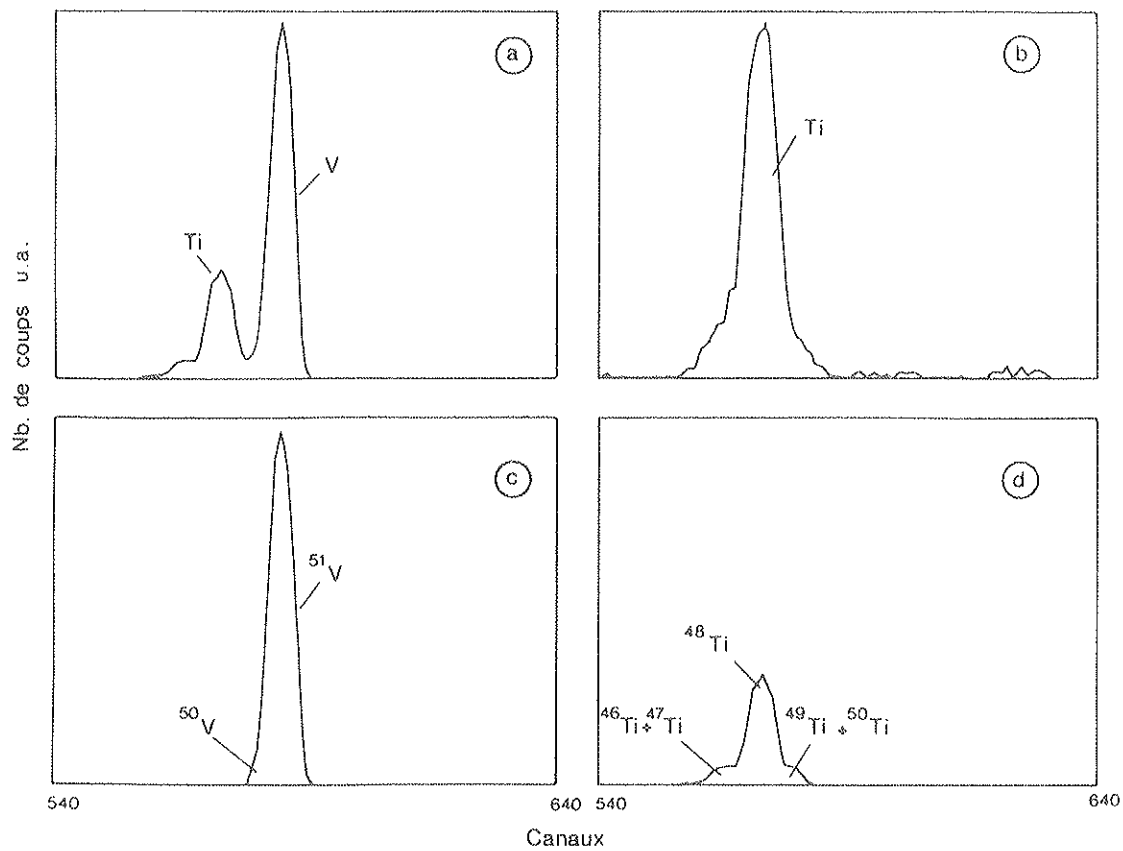


Figure 9 : Illustration de déconvolution Ti et V à 7.6 MeV

- a) Spectre expérimental relatif à la couche décrite **fig. 8**
- b) Spectre de Ti obtenu à partir de $\text{Ti}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_2$ ($45 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)
- c) Spectre de V obtenu par soustraction de b) de a)
- d) Spectre de Ti obtenu par soustraction de c) de a).

Dans le cas où l'épaisseur des cibles permet seulement la détermination du rapport O/Ti+M (recouvrement partiel des contributions de Ti et M) une version "comparaison" du programme de reconstitution théorique peut donner des résultats intéressants. On accède d'une part, quand même aux concentrations moyennes bien que sur une épaisseur plus limitée et on peut toujours d'autre part accéder à l'épaisseur des couches. Dans cette version il faut fournir pour chaque élément une zone d'énergie (canaux) (fig.10) dans laquelle on veut être en accord avec le spectre expérimental, selon des marges que l'on se fixe. Le calculateur fait alors une première équipartition, en concentrations atomiques, des éléments de la couche et avec ces valeurs fait une première reconstitution du spectre. Les zones de test de ce spectre reconstitué sont alors comparées canal par canal, aux mêmes zones du spectre expérimental. Si les hauteurs sont comparables aux hauteurs expérimentales dans les limites fixées (statistique ou pourcentage) l'accord est considéré comme bon. Si le test est négatif, de nouvelles concentrations atomiques sont calculées dans une procédure de convergence décrite également par JEANNEROT⁽¹⁷⁾. A l'issue de cette opération et connaissant le canal de fin de couche, l'épaisseur de la couche est ainsi obtenue. Ce procédé n'étant actuellement opérationnel que pour des concentrations constantes dans la couche, les inhomogénéités de concentration peuvent être mises en évidence. Le calcul est aussi possible si deux ou plusieurs éléments sont superposés. Le résultat de telles opérations est par exemple illustré par la figure 10. Dans cet exemple de recouvrement Nb-Ti-Ar des inhomogénéités de concentration sont bien mises en évidence : déficit en Nb en début de couche, déficit en Ti en fin de couche.

Dans le cas de couches minces (épaisseur inférieure à 80 nm) l'épaisseur de la couche est calculée en prenant l'approximation de surface : on détermine le déplacement en énergie du front de carbone-substrat ΔE et on déduit l'épaisseur Δx du paramètre $[S]$ soit $\Delta x = \Delta E/[S]$. Compte tenu des incertitudes sur les pouvoirs d'arrêt la précision attendue de ce type de mesure est de l'ordre de 8 %.

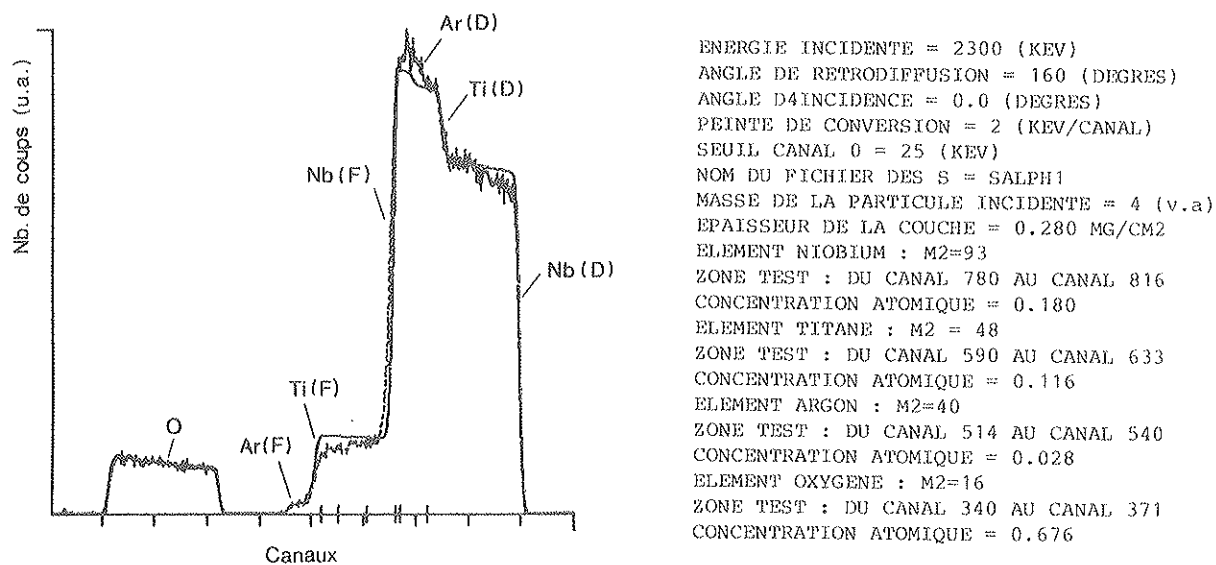


Figure 10 : Comparaison du spectre expérimental (pointillé) et du spectre théorique (trait plein) obtenus à partir d'une cible $Ti_{0.4}Nb_{0.6}O_{2.2}$ de $280 \mu g/cm^2$ ($Ar/Ti+Nb = 0.10$)
 D : Début de couche F : Fin de couche
 Egalement indiqué : le "listing" des résultats du programme de comparaison.

II - PRECISION DE LA METHODE.

Nous venons juste d'évoquer la précision sur la mesure des épaisseurs, mais la valeur la plus importante est bien entendu celle sur les stoechiométries des couches. Nous avons par ailleurs déjà discuté de la précision sur les mesures des sections efficaces en particulier pour le domaine non RUTHERFORD. Avant de faire un bilan complet de ces différentes causes d'incertitudes sur les valeurs obtenues, un dernier paramètre doit être examiné en détail, le bruit de fond inhérent à tous les spectres de rétrodiffusion. Tout spectre de particules obtenu à partir d'une couche multiélémentaire présente un fond continu se développant à partir de l'élément le plus lourd et sur lequel se superpose la contribution des éléments les plus légers. Ce fond a pour conséquence de dégrader la précision de l'analyse des éléments légers voire d'abaisser leur limite de détection quand leur concentration est très faible. Comme illustré sur la figure 11, c'est typiquement la situation rencontrée par les éléments O, Ar et Ti en présence de Nb. Ce phénomène observé depuis longtemps n'avait jamais reçu de réponse satisfaisante jusqu'à ce qu'un groupe allemand l'attribue sans ambiguïté à l'effet de diffusion multiple ^{(8) (21) (22)}.

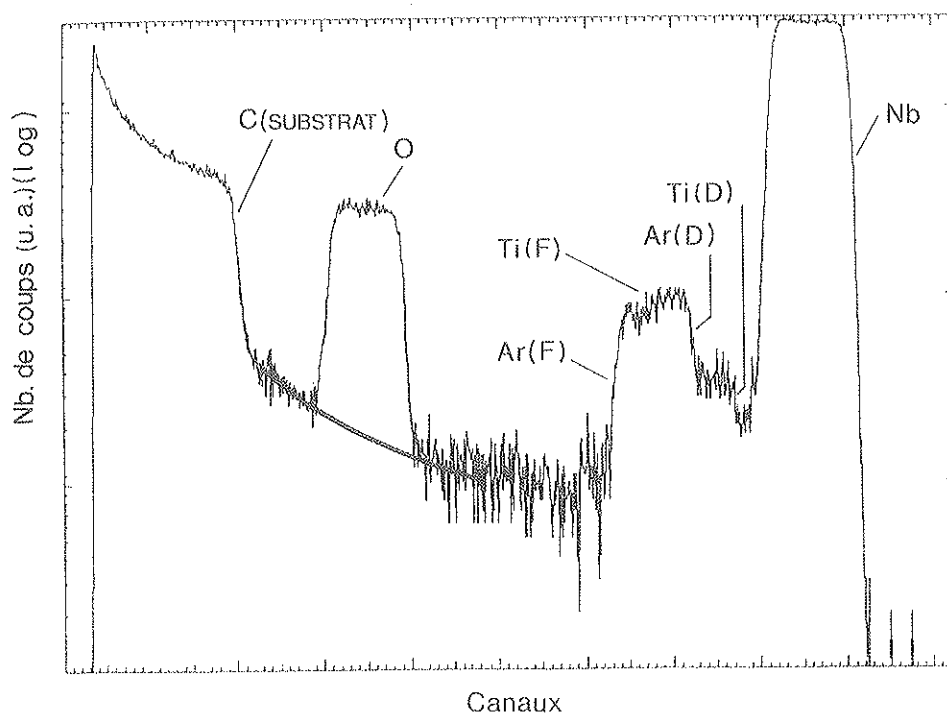


Figure 11 : Spectre expérimental d'une couche $Ti_{0.02}Nb_{0.98}O_{2.5}$ de $130 \mu g/cm^2$ (échelle Log) montrant l'allure générale du bruit de fond. Le fond théorique a été ajusté à partir d'un polynôme de degré 3.

En fait la simple hypothèse d'une diffusion double suffit à rendre compte de la distribution continue associée au pic résultant de la diffusion élastique consécutive à un bombardement à incidence normale d'une couche monoélémentaire. Le mérite de ce groupe allemand est d'avoir modélisé cette distribution aussi bien dans le cas de protons que de particules alpha et d'ions carbone. Ce modèle (présenté en (8)) permet une reconstitution de ce bruit de fond avec un accord meilleur que 10 % pour protons et particules alpha (21). Nous avons utilisé l'expression la plus récente proposée par les auteurs (22) du nombre de particules dues à la diffusion double de particules alpha d'énergie E_o . En prenant l'énergie de sortie caractéristique de la fin de couche E_s on définira l'énergie des particules doublement diffusées par $E = \xi E_o (\xi \geq 1)$. Le nombre de particules associées à cette énergie, détectées dans une gamme d'énergie de 1 KeV centrée sur E pour 1 μ c de charge collectée, s'écrit :

$$BF(E) = 4,037 \cdot 10^8 E_o^{-5,568} d^{2,58} Z^{1,178} (\sin \frac{\theta}{2})^{-13} [1 + 9,2 (E - E_o)^2] \quad [1]$$

- d représentant l'épaisseur de la cible en $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

E_o étant exprimée en KeV et telle que $200 < E_o < 2000$ KeV

Z étant le numéro atomique de la cible et tel que $25 < Z < 92$

θ l'angle de diffusion est compris entre 130 et 170°

E_o, d, Z et θ doivent être tels que $0.1 < (E_o - E_s)/E_o < 0.6$ c'est-à-dire le pic unique de diffusion ne doit pas occuper plus de 60 % du domaine énergétique disponible. On doit aussi limiter ξ à $0.4 < \xi < 0.9$.

La valeur minimale de la relation (1) est caractérisée par :

$$E_o = 0,982 + 0,2 (E_o - E_s) / E_o - 0,002 \theta \quad (\theta \text{ en degrés})$$

A priori ces formules ne peuvent s'appliquer quantitativement à nos cibles de mélange d'oxydes, puisque chaque élément contribue à un événement de diffusion double (élément A \rightarrow élément B) modifiant la distribution au-delà de l'élément le plus léger.

Nous les avons cependant appliqué aux oxydes simples où l'essentiel du fond provient du pic le plus énergétique, négligeant même dans l'exemple de la figure 12 la contribution d'argon. Nous nous sommes en fait simplement contentés d'utiliser la relation (1) d'une manière relative en déterminant $BF(E)$ à partir de $BF(E_o)$ suivant $BF(E) = BF(E_o) [1 + 9,2 (E - E_o)^2]$ [2] $BF(E_o)$ étant pris sur le spectre expérimental.

L'expression (2) a donc été utilisée dans le cas d'oxydes simples mais n'est plus valable dans le cas de mélanges de couches d'oxydes. Dans ce dernier cas le meilleur ajustement empirique du fond que nous ayons pu trouver a été obtenu à partir de polynômes de degré 3 l'ajustement se faisant de part et d'autre du pic principal comme indiqué sur la figure 11.

Nous avons pu par ailleurs vérifier qualitativement l'augmentation de ce bruit de fond avec l'épaisseur de la cible, résultat interprété également par l'équipe allemande.

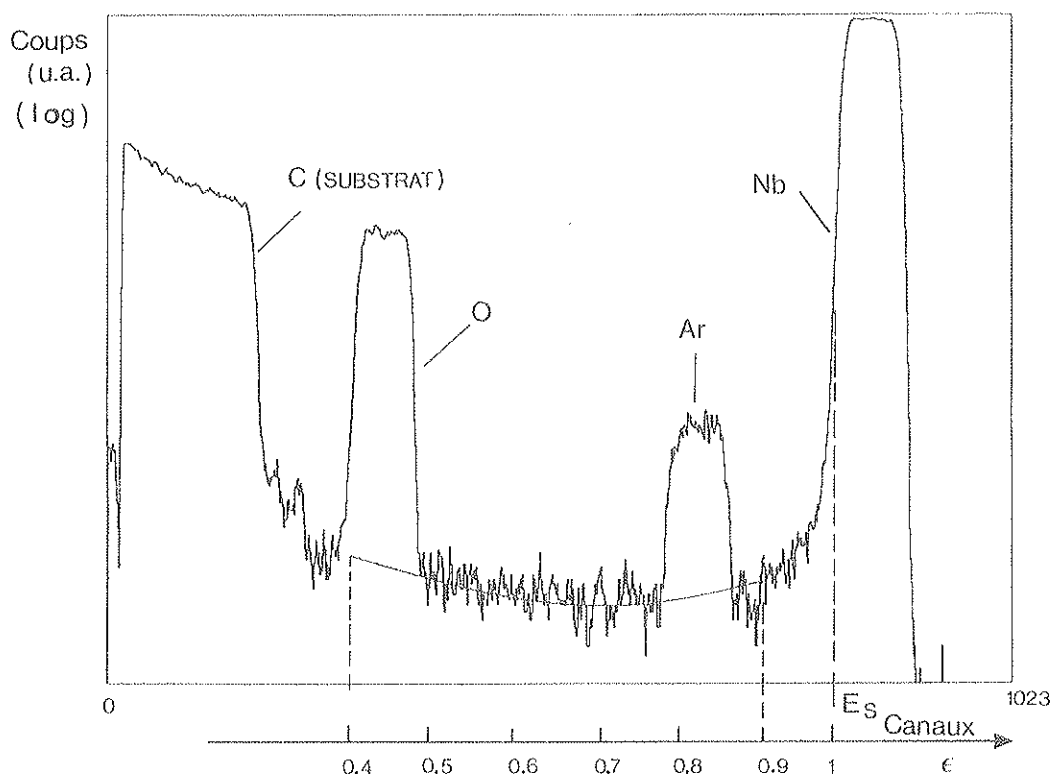


Figure 12 - Ajustement du fond expérimental obtenu à partir d'une couche de NbO_2 ($\text{Ar/Nb} = 0.08$) par une couche déduite de (2) (réf. 22) dans l'hypothèse d'une diffusion double. Pour la définition de E_S et E_C voir texte.

L'existence de ce fond a, comme nous l'avons dit, pour conséquences de dégrader la limite de détection. Pour qu'un pic soit détecté il doit émerger au dessus du fond F d'une façon statistiquement significative. Le critère employé est ⁽²³⁾ : $S_D = 3.6\sqrt{F}$ où F est le nombre de coups dans le fond sous le pic dans un intervalle égal à la largeur à mi-hauteur du pic. La concentration globale minimale détectable s'exprime donc par :

$$C_D = (a/D) 3.6\sqrt{F} \text{ avec } C_D \text{ en } \text{at}/\text{cm}^2 \quad [3]$$

D est la dose d'ions incidents en μC , a le paramètre d'étalonnage exprimant la concentration en at/cm^2 équivalent à un coup/ μC .

On peut ainsi calculer quelles stœchiométries correspondent à une limite de détection de l'un des deux éléments : par exemple Ti en présence de V ou Nb avec le cas particulier de la limitation supplémentaire induite par l'épaisseur plus ou moins grande de Nb (conséquence de la diffusion double). Pour une dose de 280 μC , et 3.8 MeV les stœchiométries limites optimales sont respectivement $\text{Ti}_{0.003}\text{Nb}_{0.997}\text{O}_2$ pour une épaisseur de 40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ et $\text{Ti}_{0.005}\text{Nb}_{0.995}\text{O}_2$ pour une épaisseur de 60 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Elles sont respectivement à 7.6 MeV $\text{Ti}_{0.008}\text{V}_{0.992}\text{O}_2$ pour une épaisseur de $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ et $\text{Ti}_{0.01}\text{V}_{0.99}\text{O}_2$ pour une épaisseur de $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Ces limites de détection sont considérablement abaissées dans le cas de faibles concentrations de Nb ou V en présence de Ti le fond résultant n'étant dû qu'à l'empilement qui peut être réduit au minimum. Nous avons également regroupé dans le tableau 7a les résultats relatifs à O dans Ti et Nb et dans le tableau 7b ceux relatifs à Ar dans TiO_2 et NbO_2 pour deux épaisseurs de couches différentes.

Conditions expérimentales			Conditions expérimentales		
2.3 MeV, D=280 μc			2.3 MeV, D=280 μc		
Cible	épaisseur $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	limite de détection du rapport O/M	Cible	épaisseur $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	limite de détection du rapport Ar/M
Ti $\frac{\text{O}}{\text{Ti}}$	25	$2.5 \cdot 10^{-3}$	TiO_2 $\frac{\text{Ar}}{\text{Ti}}$	25	$3.5 \cdot 10^{-4}$
	40	$3.8 \cdot 10^{-3}$		40	$4.8 \cdot 10^{-4}$
Nb $\frac{\text{O}}{\text{Nb}}$	80	$2.7 \cdot 10^{-3}$	NbO_2 $\frac{\text{Ar}}{\text{Nb}}$	80	$8.0 \cdot 10^{-4}$
	125	$6.6 \cdot 10^{-3}$		125	$1.2 \cdot 10^{-3}$

Tableau 7 a : limite de détection de O dans Ti et Nb.

Tableau 7 b : limite de détection de Ar dans TiO_2 et NbO_2 .

Si l'on recense donc les différentes sources d'incertitudes contribuant à l'imprécision de nos mesures on voit qu'elles sont au nombre de 4 : erreurs statistiques sur les comptages, incertitudes sur la soustraction du bruit du fond, incertitudes sur les valeurs des sections efficaces et incertitudes sur les valeurs du pouvoir d'arrêt.

Les incertitudes statistiques sont théoriquement les plus faciles à réduire mais nous donnons des chiffres correspondant à des temps d'analyse raisonnables. Ainsi à 2.3 MeV pour un temps d'analyse d'environ 15 mn cette erreur statistique peut être inférieure au 1 % pour les éléments à forte concentration (dont O). C'est surtout Ti en faible concentration (0.05 par exemple) qui peut amener des incertitudes de l'ordre de 10 % valeurs proches des incertitudes que l'on trouve pour des concentrations typiques d'argon de l'ordre de 0.05 %. A 7.6 MeV pour des temps de comptage de 30 à 40 mn, ces erreurs sont de l'ordre de 2 à 5 % pour l'élément à forte concentration, mais peuvent atteindre 30 % pour des concentrations voisines de la limite de détection.

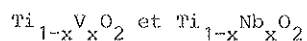
Les incertitudes sur le procédé d'intégration et soustraction du bruit de fond varient suivant la nature du spectre expérimental. On peut toujours estimer l'incertitude sur l'ajustement du fond en optant pour diverses formes analytiques de ce paramètre. Dans le cas où tous les éléments sont séparés, l'incertitude est de l'ordre de 0.5 % pour Nb et de 1.5 % à 3 % pour O en présence de Nb. Dans les cas des éléments Ti et V, la déconvolution des pics isotopiques ne permet d'accéder aux concentrations qu'avec une incertitude de 2 à 10 % dans le cas le plus favorable de concentrations comparables.

Les erreurs introduites par la section efficace sont inférieures à 1 % quand celle ci peut-être considérée comme RUTHERFORD (tous les éléments à 2.3 MeV, excepté l'oxygène jusqu'à 3.8 MeV, Nb jusqu'à 7.6 MeV). L'incertitude a été estimée à 3 % pour Ti et V à 7.6 MeV et à 12 % pour l'argon à cette même énergie.

En résumé pour les oxydes simples que nous avons eu à étudier le rapport O/M (M désignant Ti, V ou Nb) a été évalué avec une incertitude inférieure ou égale à 8 %. Quant au rapport Ar/M en raison de la très faible quantité de Ar dans de telles couches, l'incertitude atteint souvent 100 %. Pour les oxydes mixtes le **tableau 8** regroupe les différents cas posés au cours de ce travail.

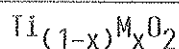
Références des couches	ordre de grandeur de l'épaisseur ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Précisions attendues		$\frac{\Delta e}{e}$
		$\frac{\Delta x}{x}$	$\frac{\Delta n}{n}$	
$\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ $0,1 \leq x \leq 0,9$	10 à 35	Meilleure précision (2%) pour x voisin de 0.5 . maximas aux valeurs extrêmes : 6 % pour $x \sim 0,9$ analyse à 2.3 Mev	Meilleure précision (5%) pour x voisin de 0.5. maximas aux valeurs extrêmes : 8% ($x \sim 0.1$ ou ~ 0.9)	7 à 12% dont 5% dus aux pouvoirs d'arrêt
	35 à 200	Incertitudes identiques aux précédentes mais analyse à 3.8 Mev	incertitude supplémentaire de 2% (analyse à 3.8 Mev pour séparer Ar et Ti	6 à 7%
$\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ $0,1 \leq x \leq 0,9$	10 à 35	Valeurs croissantes pour x décroissant 4% pour $x \sim 0,9$ 7% pour $x \sim 0,5$ 15% pour $x \sim 0,1$	5% indépendant de x	7 à 12%
	35 à 200	incertitude à ajouter aux valeurs précédentes pouvant atteindre 10% (déconvolution des pics Ti et V)	7% dont 2% dus à l'analyse à 3.8 Mev pour séparer Ar et Ti valeur indépendante de x.	6 à 7%

Tableau 8 : Précisions sur les stoechiométries et les épaisseurs des couches



CHAPITRE IV

APPLICATION A L'ELABORATION DES COUCHES

I - PROCEDURES ET PARAMETRES EXPERIMENTAUX.

La technique utilisée pour produire des couches amorphes d'oxydes de Ti, V ou Nb et leurs solutions solides est ici la pulvérisation cathodique haute fréquence de cible d'oxydes (ensemble VEECO à double cathode). Plutôt que la pulvérisation réactive des métaux dans un mélange argon-oxygène à composition variable ⁽⁴⁾, c'est ici la proportion d'oxyde dans la cible qui est ajustée. La cible est donc constituée d'un mélange non compacté de poudres réutilisables, d'origine commerciale pour TiO_2 , V_2O_3 et Nb_2O_5 (JOHNSON MATTHEY), ou produites en enceinte scellée pour VO_2 (à partir de V_2O_5 et V_2O_3 , V_2O_3 étant lui-même obtenu par réduction de V_2O_5 sous atmosphère adéquate) NbO_2 a été obtenu par réduction de Nb_2O_5 en atmosphère contrôlée de H_2/O_2 dans un creuset de silice. Les mélanges sont obtenus avec une précision de l'ordre de 0.2 %. Ainsi qu'on l'a signalé au chapitre I (paragraphe I) cette technique de production doit assurer un caractère amorphe aux couches produites dont la stoechiométrie doit être aussi proche de MO_2 que le permet la précision de l'analyse. Un autre objectif fixé par ce travail est bien entendu également la maîtrise du rapport des métaux ou valeur de x dans $\text{Ti}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$.

Les substrats ont été, comme précédemment mentionné, des pastilles de carbone vitreux (carbone-Lorraine) pour l'analyse par rétrodiffusion élastique et des plaquettes de silice pour les caractérisations optiques et électriques. Nous avons ponctuellement analysé des couches déposées sur ces derniers substrats et nous n'avons pu mettre en évidence de différences appréciables dans le rapport des métaux avec les échantillons déposés sur carbone (la précision sur l'oxygène est bien évidemment insuffisante dans ce cas).

Ce travail s'est effectué sur plusieurs séries d'échantillons pour lesquelles les paramètres d'élaboration ont été affinés. A l'exception de la toute première série dénommée proto, les deux premières lettres désignent le numéro de la série (PS, DS, TS, ...) le dernier chiffre indique le numéro de pulvérisation. Nous donnons en annexe une liste succincte des échantillons qui ont pu être exploités au cours de ce travail, indiquant les principales conditions opératoires et les principaux résultats d'analyse.

Les paramètres d'élaboration susceptibles de corrélation qualitative ou quantitative avec les valeurs de stoechiométrie trouvées sont :

- 1) la distance entre les électrodes
- 2) la pression d'argon
- 3) la pression du vide résiduel
- 4) la puissance fournie au plasma
- 5) la durée et la puissance de la prépulvérisation.

II - INFLUENCE DES PARAMETRES DE DEPOT SUR LA COMPOSITION DES COUCHES

Deux des valeurs de la distance inter-électrodes ont été utilisées au cours de ce travail. Nous avons commencé par une valeur de 27 mm pour les proto, PS, DS et TS, valeur assurant une bonne homogénéité du plasma, mais les températures atteintes dans ces conditions peuvent conduire à une cristallisation partielle des couches. En effet comme il a pu être montré en diffraction X la température de cristallisation est d'environ 200° C pour TiO_2 , entre 200 et 250° C pour $(\text{Ti,V})\text{O}_2$ et de 450° C pour NbO_2 comme pour les alliages $(\text{Ti,Nb})\text{O}_2$ les plus riches en Nb. Comme les échantillons des premières séries ont été élaborés jusqu'à 200 W, la température du substrat a atteint 350° C. Les observations sur la série TS ont ainsi montré que les alliages (Ti,Nb) étaient amorphes alors que les alliages (Ti,V) étaient partiellement cristallisés. Ce paramètre n'est cependant pas censé avoir d'influence sur la composition chimique des échantillons. Ceci n'est plus observé à partir de la série QS où comme le montre la figure 13, en restreignant la puissance à 150 W, la température du dépôt ne dépasse pas 230° C. Ces mesures de température ont été réalisées par l'emploi de colorants thermosensibles déposés sur la cible et le substrat. La distance choisie conduit à des vitesses de dépôt plutôt lentes puisqu'il faut de 10 à 16 heures pour atteindre 1 μm d'épaisseur. Nos échantillons étant de faibles dimensions (de 10 x 10 mm^2 ou 10 x 20 mm^2 ou de diamètre 10 mm) nous n'avons pu vérifier l'homogénéité latérale que sur une distance d'environ 4 mm. Cette homogénéité est généralement de 5 % et n'excède pas 10 % (mesures nucléaires). Il faut enfin noter que le bord des échantillons analysés se situait au centre de la zone de dépôt. La pression d'argon (qualité N 45-C "Air liquide") a été maintenue pratiquement constante au cours des expériences aux environs de 0.8 Pa. Le taux d'impureté est inférieur à 5.10^{-5} . En ce qui concerne le vide secondaire, la pression résiduelle doit être de 10^{-4} Pa ce qui suppose un pompage d'environ 10 heures à l'aide d'une pompe turbomoléculaire. Dans ces conditions le taux d'impuretés du vide résiduel est inférieur à 5.10^{-4} . Comme il a été montré pour de nombreux systèmes d'oxydes⁽²⁴⁾ que 1 à 2 % d'oxygène dans l'argon pouvait produire le même effet que de l'oxygène pur, on peut estimer l'écart à la stoechiométrie $\Delta (\text{O/M})$ qui serait atteint dans de telles conditions. Par rapport à une stoechiométrie O/M voisine de 2 on aurait :

$$\Delta (\text{O/M}) = 2 \times 5.10^{-4} / 2 \times 10^{-2} = 5.10^{-2}$$

L'importance de ces paramètres est particulièrement mise en valeur pour deux échantillons de la série QS : QS11 et QS sont des mélanges $\text{VO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ (50-50) obtenus à la même puissance (100 W). QS11 a été élaboré après 3 heures de pompage, à partir d'une pression résiduelle : $P_{\text{res}} = 6.1 \times 10^{-4}$ Pa et la pression obtenue à la fin de la pulvérisation après fermeture de l'argon $P_{\text{res.fonct.}} = 3.04 \times 10^{-3}$ pascal. Dans ces conditions le rapport O/V trouvé est de 2.21. Pour QS21, à l'issue d'une nuit de pompage $P_{\text{res}} = 2.03 \times 10^{-4}$ Pa, $P_{\text{res.fonct.}} = 6.6 \times 10^{-4}$, le rapport est de 1.89. La pression résiduelle pour QS11 étant trop élevée, une plus grande quantité d'oxygène est retrouvée dans le dépôt (indépendamment du fait qu'une perte globale d'oxygène par rapport à la cible est toujours observée comme on le verra par la suite). Les autres échantillons de la série QS et des séries suivantes ont donc tous été élaborés après un temps de pompage d'au moins 10 heures.

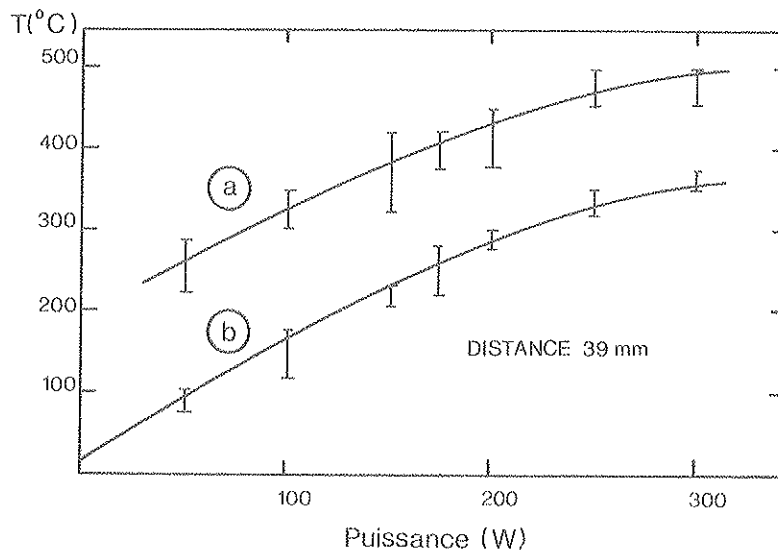


Figure 13 : Variation de la température de la cible (a) et du substrat (b) en fonction de la puissance fournie au plasma pour la distance inter-électrodes indiquée.

La mesure de la stoechiométrie des couches contenant un seul élément métallique et obtenues par pulvérisation de l'oxyde simple ou d'un mélange d'oxydes de stoechiométries différentes a constitué la première étape obligatoire de ce travail. Le facteur vide résiduel que nous venons de décrire a d'abord constitué le paramètre primordial pour les oxydes NbO_2 et VO_2 : on passe par exemple des échantillons PS1 à DS2 de $\text{NbO}_{2.37}$ à NbO_2 et pour les échantillons PS2 à DS1 de $\text{VO}_{2.3}$ à $\text{VO}_{1.8}$. Dans ces bonnes conditions de vide le facteur puissance du plasma (entre 100 et 200 W) n'affecte pas la stoechiométrie de TiO_2 (PS3 : 2.04, DS3 : 2.00, TS61 : 2.02, TS71 : 1.98, TS181 : 2.03), de NbO_2 (DS2 : 2.00, TS11 : 2.06, QS81 : 2.00) et le Nb_2O_5 (TS331 : 2.49). Par contre VO_2 se pulvérise systématiquement en perdant de l'oxygène (DS1 : 1.80, TS41 : 1.84, TS32 : 1.89, TS212 : 1.92). Ce phénomène est observé avec V_2O_5 (TS141 : 2.1, TS161 : 2.12, TS151 : 2.31). On a donc été amené à utiliser des mélanges de poudre $\text{VO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ pour tenter d'ajuster le rapport O/V à 2.

Les résultats obtenus sont encore très divergents. Une surstoechiométrie comme pour TS271 ($2/3 \text{VO}_2$ $1/3 \text{V}_2\text{O}_5$) de 2.42 fait suite à un dégazage important de l'échantillon, mettant en cause les conditions de prépulvérisation. C'est ainsi que nous caractérisons l'étape préparatoire précédant le dépôt (substrat cache, plasma allumé) dont le contrôle permet de s'affranchir de l'état initial de la poudre. Dans la série QS où la puissance de prépulvérisation excède celle de la pulvérisation, toujours pour un mélange 2/3, 1/3 on obtient 1.74 (QS121). Avec un mélange 50-50 on a O/V = 1.89 (QS 21). Avec un mélange de 20/80 on reste à O/V = 2.2 (CS 21). Dans tous ces cas la maîtrise de la prépulvérisation (durée - puissance) est insuffisante.

Ce problème revient en fait à un "nettoyage" de la cible. Il faut noter en premier lieu que les poudres absorbent l'eau et l'oxygène et que le dégazage constaté en vide secondaire est insuffisant pour nettoyer la surface de la poudre. Juste après l'établissement du plasma, on constate un dégazage important qui se prolonge quelques minutes : il peut correspondre à une remontée de la pression à $2.7 \cdot 10^{-1}$ Pa soit à une présence de 33 % d'oxygène dans l'argon. Une dizaine de minutes sont nécessaires à l'annulation de cet effet. En second lieu la migration de l'oxygène vers la surface peut intervenir et ce phénomène se prolonge sur une très longue durée car l'épaisseur de la couche chauffée (quelques μm) est faible devant l'épaisseur de la cible (2mm). Pour pallier à ces inconvénients, il a donc été décidé de prépulvériser entre 1h et 1h 30 mn pour des puissances plus élevées que les puissances de pulvérisation (série QS). Cette solution a été choisie après examen des résultats des analyses des séries TS : la plupart des dépôts TS sont excédentaires en oxygène alors qu'une grande partie des dépôts QS est correcte. On peut citer en exemple pour $(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_2$ l'échantillon TS291, qui, prépulvérisé à 100 W pendant 28 mn conduit à $\text{O}/(\text{M} + \text{Ti}) = 2.36$ alors que QS91 prépulvérisé à 250 W pendant 20 mn et 150 W pendant 40 mn conduit à $\text{O}/(\text{M} + \text{Ti}) = 1.94$. Néanmoins, ce "nettoyage" à puissance élevée peut s'accompagner d'effets secondaires comme une redistribution d'éléments du fait de la différence entre puissance de prépulvérisation et de pulvérisation. Une modification de cette procédure a donc été faite pour la série CS avec une puissance de prépulvérisation analogue à celle de pulvérisation mais de durée plus longue (4h).

Enfin, en préalable à l'étude proprement dite des mélanges d'oxyde il peut être intéressant de noter la variation des vitesses de dépôt, à puissance donnée en fonction de la composition de l'oxyde de départ. Cette variation apparaît être une fonction linéaire de la concentration d'oxygène dans la cible comme le montre la figure 14, où, pour des points issus de différentes séries, les valeurs expérimentales s'alignent correctement bien que les stœchiométries des dépôts diffèrent notablement. On peut remarquer que les vitesses de dépôt augmentent quand on passe de TiO_2 à VO_2 puis à NbO_2 . Ces vitesses ont été exprimées en $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{mn})$ car les mesures de densité montrent une dispersion assez importante pour les oxydes.

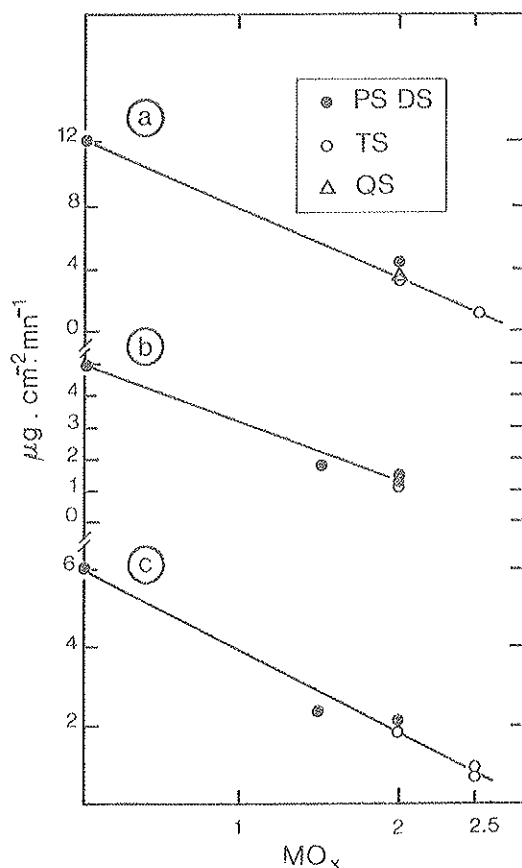


Figure 14 : Variation de la vitesse en fonction de la teneur en oxygène de la cible.

- a) Nb, NbO₂, Nb₂O₅
- b) Ti, Ti₂O₃, TiO₂
- c) V, V₂O₃, VO₂, V₂O₅

Ces densités déterminées par comparaison à des mesures faites au profilomètre sont en bon accord en ce qui concerne les métaux Nb : 8.33 (8.57 pour la poudre), Ti : 4.55 (poudre 4.5), V : 6 (poudre 5.95). Par contre pour les oxydes les écarts peuvent être très importants : TiO_2 : 2.99 (4.26 pour le cristal), $\text{NbO}_{2.37}$ 6.5 (5.8 pour NbO_2 cristal et 5.06 pour un mélange de NbO_2 et $\text{NbO}_{2.5}$), $\text{VO}_{2.3}$: 3.6 (contre 4.34 pour VO_2 cristal, 3.92 pour un mélange de VO_2 et V_2O_3) $\text{TiO}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}_2$: 3.7 (4.6 pour TiO_2O_3 , 4.26 pour TiO_2). Ces valeurs sont cependant limitées en nombre et mériteraient une étude plus systématique.

III - RESULTATS CONCERNANT LES COUCHES DE MELANGES D'OXYDES

Un bilan global des stoechiométries des couches $\text{Ti}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_2$ (M désignant V ou Nb) peut finalement être dressé pour l'ensemble des séries effectuées. On rappellera brièvement les améliorations successives apportées aux conditions de dépôts : à partir de la série DS amélioration du vide résiduel, pour la série QS importance donnée à la prépulvérisation (puissance plus élevée que la pulvérisation), à partir de la série CS durée de la prépulvérisation à puissance égale à celle de la pulvérisation, la série SS devant compléter les résultats précédents et en montrer la reproductibilité.

Si l'on considère en premier lieu les rapports $(\text{O}/(\text{M}+\text{Ti}))$ les mélanges TiO_2 , NbO_2 les séries QS, CS et SS, toutes effectuées à 150 W, montrent une dispersion se situant entre + 0.13 et - 0.08 par rapport à 2. Si l'on ne considère que la série SS effectuée dans nos meilleures conditions, une inversion semble se produire au voisinage de la valeur 50-50. L'ensemble de ces valeurs reste cependant acceptable du point de vue des mesures électriques. Ces résultats sont montrés sur la figure 15a.

Pour les mélanges (TiO_2 , VO_2) les échantillons des séries QS et CS obtenus à 100 W conduisent aux meilleurs résultats jusqu'à la proportion (40 - 60). En effet l'écart maximum à la stoechiométrie 2 est de 0.05 ainsi que le montre la figure 15b. Compte tenu du fait que tous les échantillons VO_2 sont sous-stoechiométriques, on peut s'attendre à un écart dans cette direction quand la proportion de VO_2 augmente dans le mélange. Cette tendance est illustrée par la série SS effectuée à 150 W. Cette puissance est cependant préjudiciable à la teneur en oxygène ce qui avait été observé pour VO_2 entre 200 et 100 W (DS1 : 1.8, TS41 : 1.84, TS212 : 1.92). Un point présente cependant une singularité c'est le SS 50 % qui a sa teneur en oxygène notablement plus élevée. Cette singularité se retrouve dans le rapport $\text{V}/(\text{V}+\text{Ti})$ ainsi qu'on le verra par la suite.

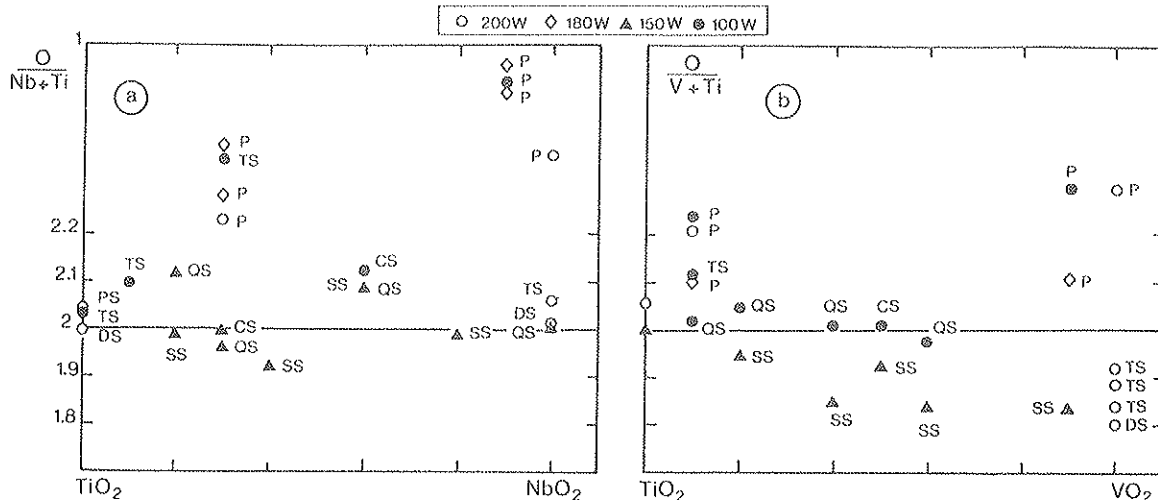


Figure 15 : a) Variation du rapport $\text{O}/(\text{M}+\text{Ti})$ dans les couches correspondant aux diverses séries (et puissances différentes) en fonction de la proportion $\text{TiO}_2/\text{NbO}_2$ dans la cible.

b) Variation de ce même rapport en fonction de TiO_2/VO_2 dans la cible.

En ce qui concerne le rapport $M/(M+Ti)$ la constatation essentielle est que ce rapport dans le dépôt s'écarte notablement de celui de la cible surtout quand la proportion en titane domine. Il faut très certainement incriminer ici les différences sur les vitesses de pulvérisation mais les courbes de la figure 16a et b montrent que $M/(M+Ti)$ dans le dépôt ne suit pas une loi simple de la composition de la cible. La distance d entre les électrodes est ici un paramètre important comme le montre le changement dans l'allure des courbes correspondant à $d=27$ mm et $d=39$ mm.

Pour les mélanges $(Ti,Nb)O_2$, tous les échantillons proto, PS et TS semblent se placer sur une même courbe, les échantillons QS,CS et SS sur une autre. Pour le second cas ceci semblerait montrer que la puissance de prépulvérisation ne joue pas sur le rapport des métaux et que ce paramètre pourrait ainsi être ajusté pour une valeur optimale de $O/(M+Ti)$. Pour les cibles riches en Nb on trouve un bon accord entre le rapport des métaux dans la cible et dans le dépôt.

Aucune interprétation simple ne peut être avancée sur l'existence de ces deux régimes correspondant à la distance la plus forte. Pour $d=27$ mm (fig.16a) on peut facilement faire intervenir une relation basée sur un taux de dépôt différent de M et de Ti et ajuster une courbe de la forme : $x_d = \frac{x_c}{x_c + (1-x_c)a}$ à la variation constatée, (avec $x_d = M/(M+Ti)$ dépôt $x_c = M/(M+Ti)$ cible) a étant le rapport des taux de dépôt en Ti et M . a est alors un paramètre ajustable. Pour $d=39$ mm on peut simplement admettre que deux mécanismes semblent se succéder, l'un où a ne serait plus une constante en fonction de la concentration de la cible, l'autre où des mécanismes plus chimiques prédomineraient en particulier à la surface du dépôt.

Pour les mélanges $(Ti,V)O_2$ la situation apparaît encore plus complexe (fig.16b). En dépit du nombre plus réduit de points, on peut penser qu'un mécanisme unique analogue au précédent pourrait expliquer l'évolution à 27 mm. Pour la distance de 39 mm on est surtout confronté à une importante dispersion de points autour de la valeur 50-50 allant même jusqu'à suggérer un point d'inflexion. Les points QS et CS de cette zone peuvent être critiquables soit pour une prépulvérisation insuffisante (CS42 - 2H30 à 100 W) soit pour une prépulvérisation trop forte dans une zone plus riche en VO_2 (QS71). On n'a par contre pas d'explications au point de rebroussement que constitue SS151. On rappellera que ce point présentait déjà une anomalie en ce qui concerne la teneur en oxygène. Dans tous les cas l'alignement constaté de 60 % VO_2 à 100 % VO_2 l'est pour une puissance de 150 W ce qui n'empêche pas l'accord avec les points à 100 W de la zone riche en titane.

Devant les problèmes posés par l'interprétation des résultats concernant les mélanges (TiO_2, VO_2) les tentatives de mélanges (TiO_2, VO_2, V_2O_5) apparaissent un peu plus prometteuses. Les résultats présentés sur la figure 17 en sont justement une illustration pour une proportion de 50 % TiO_2 zone controversée dans la précédente analyse des résultats. Ici tous les échantillons préparés à 150 W s'alignent assez correctement autour de la valeur attendue 50 % Ti 50 % V bien qu'avec des teneurs en oxygène légèrement déficitaires (1.88 à 1.99). La seule exception notable est cependant CS91 pour lequel aucune raison évidente ne peut être avancée car le temps de la prépulvérisation (4H30 mn à 150 W) est comparable à celui de SS161 ainsi que la qualité du vide résiduel. Par contre QS131 qui a subi une autre procédure de prépulvérisation (35 mn à 300 W et 30 mn à 150 W) ne présente pas d'anomalies. Les deux valeurs rapportées à 100 W indiquent un net déficit en vanadium.

La tendance observée, figure 15 b, d'une perte d'oxygène quand on augmente la proportion de VO_2 dans le mélange pourrait donc être évitée dans cette procédure de recours à des mélanges riches en V_2O_5 . C'est cette direction qui sera choisie pour les élaborations futures, d'autant plus que V_2O_5 a un caractère amorphe plus marqué que VO_2 .

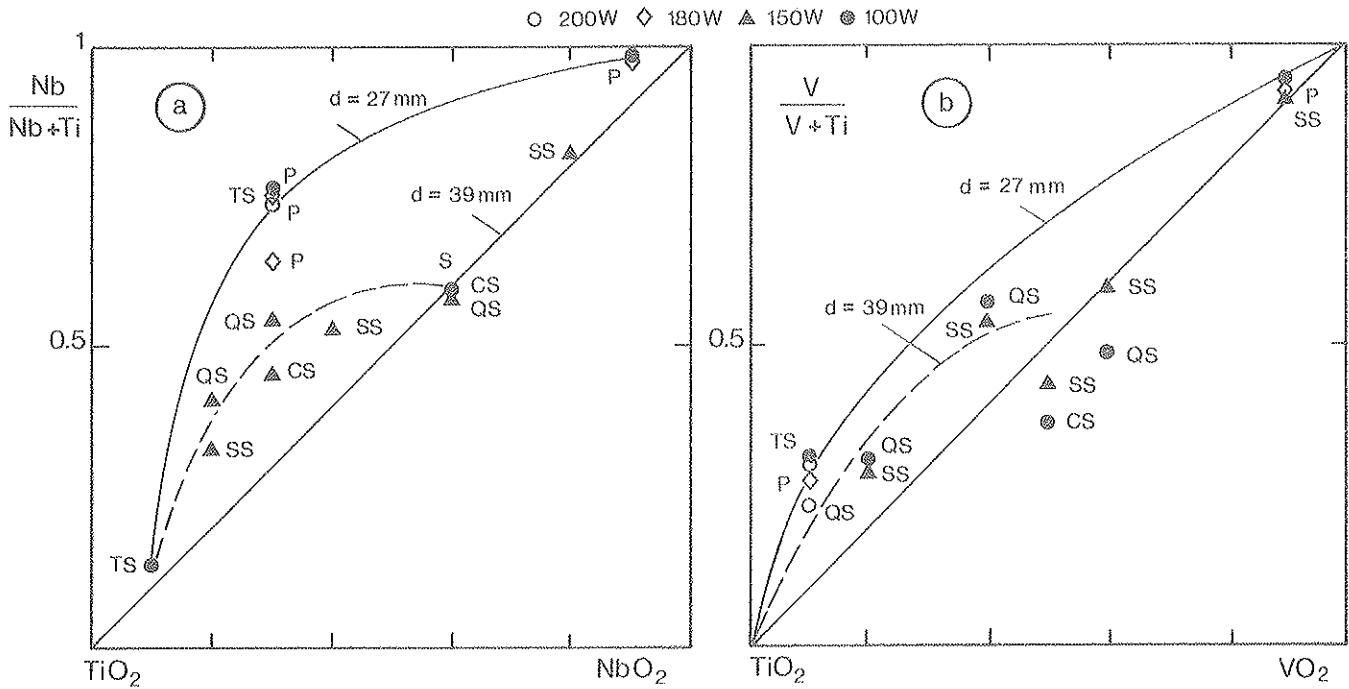


Figure 16 - a) Variation du rapport $\text{Nb}/(\text{Nb}+\text{Ti})$ dans les couches correspondant aux diverses séries (et puissances différentes) en fonction de la proportion $\text{TiO}_2/\text{NbO}_2$ dans la cible.

b) Variation du rapport $\text{V}/(\text{V}+\text{Ti})$ en fonction de la proportion TiO_2/VO_2 dans les cibles.

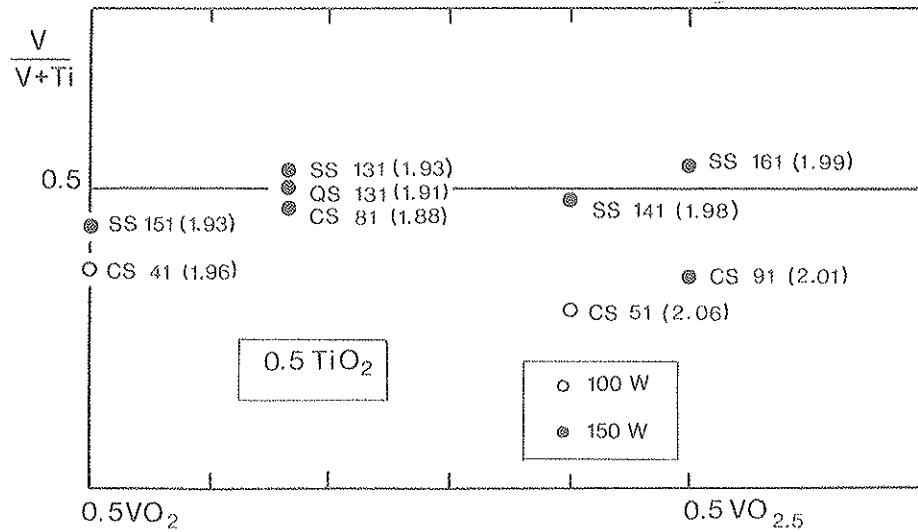


Figure 17 - Variation du rapport $\text{V}/(\text{V}+\text{Ti})$ pour 0.5 TiO_2 en fonction de la proportion $\text{VO}_2/\text{VO}_{2.5}$ à deux puissances différentes (100 et 150 W). Sont données entre parenthèses les valeurs correspondantes du rapport $\text{O}/(\text{V}+\text{Ti})$.

DEUXIEME PARTIE

DIFFUSION ELASTIQUE D'IONS LOURDS ET EMISSION
DE NOYAUX DE RECOL APPLIQUEES A L'OBTENTION
DE PROFILS A HAUTE RESOLUTION D'ELEMENTS LEGERS

CHAPITRE I

ANALYSE PAR DETECTION EN ENERGIE

ET

EN TEMPS DE VOL - METHODOLOGIE

I - ANALYSE EN ENERGIE - RESULTATS ESSENTIELS

I-1 Cas le plus général : emploi d'absorbants

Le principe de la méthode d'analyse par détection de noyaux de recul est basé sur l'interaction élastique d'un ion lourd de masse M_1 d'énergie incidente E_0 avec un noyau de masse M_2 dont l'énergie de recul E sous l'angle θ_{lab} (< 90 degrés) permet l'identification en masse par la relation :

$$E = K_R E_0 \quad \text{ou} \quad K_R = 4 \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta \quad [1]$$

En compétition avec ce phénomène, la diffusion élastique du noyau incident en particulier sur le ou les composants essentiels du matériau à analyser conduit à détecter simultanément ces ions incidents avec l'énergie $E = K_D E_0$ avec

$$K_D = \left[\frac{M_2 \cos \theta + [M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta]^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad [2]$$

Dans le cas le plus intéressant c'est-à-dire élément léger dans une matrice lourde et pour un angle de détection de l'ordre de 30 degrés (c.f. plus loin) les sections efficaces de recul sont généralement inférieures aux sections efficaces de diffusion exprimées respectivement par :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_R = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2 E_0} \right)^2 \frac{(M_1 + M_2)^2}{M_2^2} \frac{1}{\cos^3 \theta} \quad [3]$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_D = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2 E_0 \sin \theta} \right)^2 \frac{[\cos \theta + [1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta]^{1/2}]^2}{[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta]^{1/2}} \quad [4]$$

en barn/sr si e^4 pris égal à $2.07 \cdot 10^{-2} \cdot \text{MeV}^2 \cdot \text{barn}$, E_0 énergie incidente en MeV pour Z_1 et Z_2 respectivement le numéro atomique du noyau projectile et du noyau cible. M_1 , M_2 et θ déjà définis précédemment.

L'important flux de diffusés dû à la matrice dans laquelle on veut analyser l'élément léger considéré nécessite classiquement l'interposition devant le détecteur d'un absorbeur d'épaisseur adéquate. Le résultat pour la discrimination en énergie des noyaux de recul en fonction de leur masse pour des conditions expérimentales standard (indiqués dans l'encart de la figure 18) est montré sur la figure 18. On constate que cette discrimination s'inverse vers les masses 6-7 d'où interférence entre noyaux de recul de masses différentes mais de même énergie après l'absorbant. Si l'on doit augmenter l'épaisseur de l'absorbant (matrice de Z plus élevé d'où énergie de diffusion plus importante, cette distribution se resserre, certains noyaux de recul ne sont plus détectés, les écarts en énergie doivent être estimés avec un "straggling" plus important. Ce n'est pas un hasard si dans les premières illustrations de la méthode présentées par L'ECUYER et al.⁽²⁵⁾ une matrice d'aluminium avait été choisie (absorbant de faible épaisseur) permettant l'analyse de tous les éléments légers jusqu'à l'oxygène. Au cours de ce travail, les effets combinés du pouvoir d'arrêt des ions incidents et émis et de l'épaisseur requise de l'absorbant avaient permis de montrer que les valeurs optimales de la résolution en profondeur étaient obtenues pour des ions Cl à 35 MeV, avec $\theta = 20^\circ$ (résolution en profondeur entre 8 et 6 nm de l'hydrogène à l'oxygène).

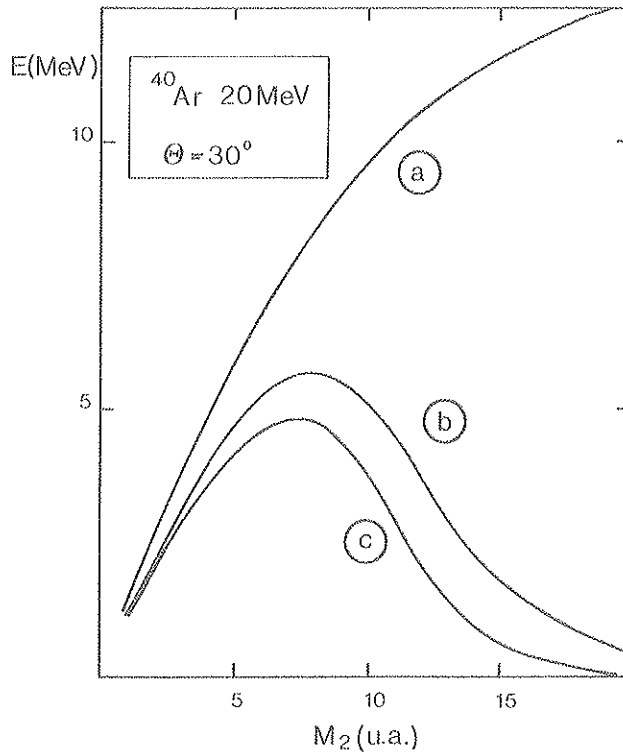


Figure 18 : Energie des noyaux de recul en fonction de leur masse pour les conditions expérimentales indiquées dans l'encart.

- a) sans absorbant devant le détecteur
- b) avec absorbant d'épaisseur requise pour stopper les diffusés sur Al.
- c) avec absorbant d'épaisseur requise pour stopper les diffusés sur Ta.

La disponibilité limitée de machines permettant l'emploi d'ions lourds aussi énergétiques explique qu'en dehors des travaux publiés par le groupe de Montréal ^{(26) (27)} les seules autres analyses multiélémentaires basées sur l'emploi d'ions lourds énergétiques rapportées à notre connaissance proviennent d'un groupe allemand ⁽²⁸⁾ utilisant des ions ^{32}S à 30 MeV et d'un groupe anglais ⁽²⁹⁾ utilisant aussi ^{35}Cl à 30 MeV. Il peut être intéressant de noter qu'un développement beaucoup plus important s'est manifesté pour l'analyse du seul élément hydrogène par recul en utilisant essentiellement des ions hélium de l'ordre du MeV ^{(30) (31) (32)}. La méthode pour être quantitative demande alors une bonne connaissance des sections efficaces qui ne sont pas RUTHERFORD ^(33 - 34) et une optimisation de la géométrie d'irradiation ⁽³⁴⁾ pour améliorer la résolution en profondeur.

I-2 Limites de la détection directe

Quoique plus limitée en applications la détection sans absorbant devant le détecteur permet évidemment des améliorations substantielles des performances. Le domaine d'application est identique à celui de la rétrodiffusion élastique, c'est-à-dire pour des éléments plus lourds que la matrice. Une condition supplémentaire est cependant requise pour l'élimination des particules diffusées c'est-à-dire l'emploi d'ions suffisamment lourds pour que la cinématique interdise cette diffusion. Ceci est réalisé pour $\theta \gg \text{Arcsin}(M_2/M_1)$ comme illustré par ROSS et TERREAULT ⁽³⁵⁾ avec l'emploi d'ions Cl dans le cas de substrat de Be et C ou d'ions Br dans le cas d'un substrat de Al. Cette technique a également été utilisée dans le laboratoire ⁽⁵⁾ pour des déterminations de stoechiométries de couches minces déposées sur un substrat de carbone. Pour des ions Ar de 20 MeV la sensibilité est de l'ordre de 10^{15} at/cm^2 pour l'oxygène et la résolution en profondeur de l'ordre de 10 nm pour TiO_2 . Les risques d'interférence avec les éléments lourds analysables par cette technique proviennent essentiellement de la cinématique (inversion de la séquence en masse des reculs quand $M_2 > M_1$).

Les particules diffusées offrent la plus grande sensibilité mais contribuent d'une façon non négligeable à la limitation de la sensibilité par le "scattering" multiple induit. Pour des conditions d'incidence identique la technique est cependant tout à fait compétitive avec la rétrodiffusion élastique des particules alpha. On peut enfin interposer devant le détecteur une feuille d'épaisseur ajustée pour un déplacement sélectif des pics de recul vis-à-vis des pics de diffusion afin de supprimer certaines interférences ⁽⁵⁾, voire d'analyser un élément plus léger que la matrice, He dans Be ou C par exemple ⁽³⁵⁾.

I-3 Nouvelles techniques de discrimination

Il faut mentionner deux solutions plus sophistiquées d'élimination de la contribution des diffusés. L'une de ces solutions est l'utilisation d'un filtre à champs croisés (ExB) employée par ROSS et al ⁽³⁶⁾. Elle permet alors l'analyse de l'hydrogène et du deutérium sur une machine basse énergie (400 KeV) avec des ions hélium et nécessite essentiellement d'estimer la contribution des neutres. La résolution en profondeur est typiquement 4.5 nm en surface et la sensibilité de 0.1 monocouche. L'autre solution basée sur l'emploi d'un spectromètre magnétique, plus lourde de mise en oeuvre, offre l'intérêt d'être multiélémentaire avec des performances remarquables tant du point de vue de la sensibilité que de la résolution en profondeur. Rapportée par GOSSET ⁽³⁷⁾ elle permet de détecter simultanément en énergie des particules de même $(\text{ExM})/Z^2$ et d'obtenir leur profil par variation de champs magnétique. Pour un spectromètre de 0.5 m de rayon à double focalisation et des noyaux de recul émis par bombardement d'ions He de 3 MeV la résolution en profondeur atteint 2 nm pour le carbone et est de l'ordre de 8 nm pour l'hydrogène ($\theta = 45^\circ$, les faisceaux incident et détecté faisant respectivement 35° et 10° d'angle avec la surface de la cible). Deux à trois heures sont nécessaires à l'obtention des spectres ou chaque point accumule 100 μc en 3 à 4 minutes.

Enfin en même temps que notre groupe proposait en 1983 la spectrométrie en temps de vol comme méthode d'analyse ⁽³⁸⁾, GROLEAU et al ⁽³⁹⁾ préconisaient son emploi comme discrimination des contributions en énergie des noyaux de recul et des diffusés. Dans cette technique le détecteur en énergie sert aussi de prise de temps de vol ("stop"), l'autre prise ("start") étant assurée par une feuille mince de carbone interposée à 70 cm sur le trajet des particules émises. Dans ces conditions le "straggling" en énergie est négligeable devant la résolution du détecteur. L'acquisition simultanée de l'énergie et du temps de vol associés à chaque particule permet de générer événement par événement un spectre de masse par la relation $A = 2E t^2 / L^2$ où E est l'énergie de la particule, t son temps de vol et L la base de temps de vol. On peut donc détecter sélectivement les contributions des différentes particules en n'acceptant que les énergies en coincidence avec une masse donnée. La sélection sera d'autant meilleure que les masses seront bien séparées (ajustement de fenêtres en énergie). On discutera plus en détails des performances de cette technique à la fin du chapitre II en comparaison avec nos résultats actuels.

II - ANALYSE EN TEMPS DE VOL - METHODOLOGIE

II-1 Principe général

Ainsi qu'il a été déjà montré ⁽³⁸⁾ la différence fondamentale entre la détection en énergie et en temps de vol peut s'apprécier qualitativement à partir d'un diagramme énergie (temps de vol) - profondeur comme celui représenté sur la figure 19 dans le cas d'une matrice de silicium où l'on veut profiler oxygène et carbone. Pour les conditions d'analyse définies dans l'encart et prises comme nos meilleures conditions d'analyse en énergie ⁽⁵⁾ il apparaît que les séquences en masse sont inversées par rapport à celles rencontrées dans l'analyse en énergie, à savoir que la contribution en profondeur de l'élément le plus léger recouvre la contribution en profondeur de l'élément le plus lourd. On peut définir à partir d'un tel diagramme les épaisseurs analysables sans interférences, soit ici 95 nm pour le carbone avant interférence avec l'oxygène, lui-même analysable en l'absence de carbone jusqu'à 190 nm (contribution du silicium de recul). On peut remarquer également à ce stade que la détection en coincidence de l'énergie des particules permet d'éviter ces recouvrements : le simple établissement d'un seuil en énergie à la valeur maximale prise par les noyaux de carbone de recul, élimine complètement la contribution du carbone et définit les profondeurs analysables de O_R , Si_R et $Ar(Si)$ comme indiqué sur la figure 19.

De la relation classique associant temps de vol et énergie :

$$t_v = 2,27 \times 10^{-2} L (M/E)^{1/2} \quad [1]$$

où t est exprimé en μs , si L en cm et l'énergie E de la particule de masse M en KeV, et des relations (1) et (2) du paragraphe précédent on peut déduire respectivement le temps de vol des reculs et des diffusés :

$$t_R = 1,14 \times 10^{-2} \left[\frac{(M_1 + M_2)^2 L^2}{M_1 E_0 \cos \theta} \right]^{1/2} \quad [2]$$

$$t_D = 2,27 \times 10^{-2} L \left[\left(\frac{M_1}{E_0} \right)^{1/2} \frac{M_1 + M_2}{M_2 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}} \right] \quad [3]$$

où E_0 est l'énergie de la particule incidente (en Kev), M_1 et M_2 les masses atomiques des noyaux incidents et heurtés, L en cm pour des temps en μs .

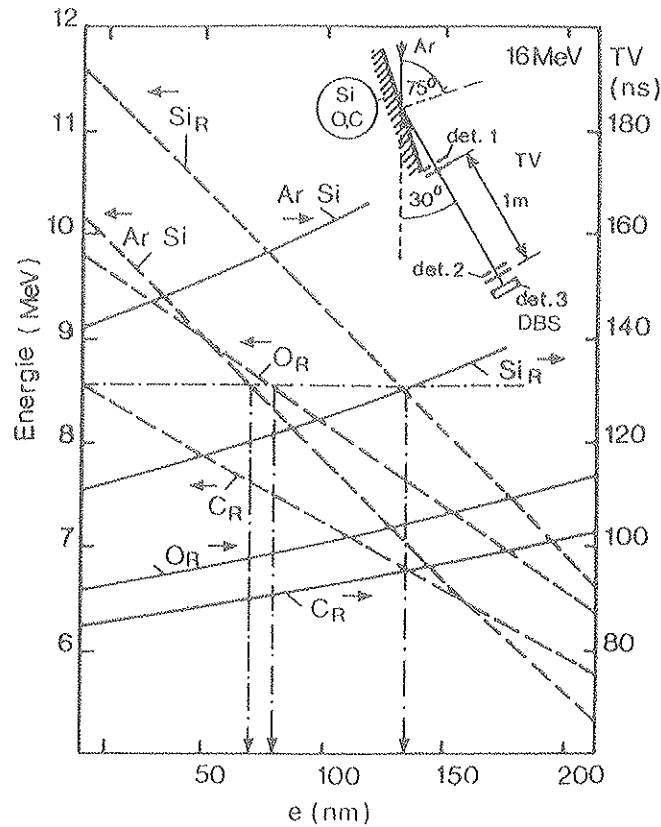


Figure 19 : Relation énergie (temps de vol) - profondeur des particules détectées dans les conditions indiquées dans l'encart à partir de l'interaction d'ions Ar de 16 MeV sur les noyaux O et C dans Si.
L'existence d'un seuil à l'énergie maximale du carbone (ligne horizontale) définit les épaisseurs maximales analysables pour Ar (diff.Si) O_R et Si_R (flèches verticales)

On peut prédire à partir de ces expressions comment se situeront dans l'échelle des temps, noyaux de recul et particules diffusées pour une particule incidente donnée et un angle de détection donné en fonction de leur masse. C'est ce que représente la figure 20 pour des ions ^{40}Ar et $\theta = 30^\circ$. On note, comme déjà signalé, qu'aucune diffusion n'est possible pour $M_2 < 20$ ce qui correspond à l'angle critique de 30 degrés et que jusqu'à $M_1 = M_2$ (ici 40), les noyaux de recul sont toujours plus rapides que les diffusés. Au-delà de cette valeur les diffusés sont les plus rapides mais leur temps de vol devient pratiquement constant ce qui exclut toute sélectivité qu'on pouvait attendre de ces particules. Dans les conditions les plus défavorables (matrice de M_2 très élevée) on peut espérer en pratique analyser jusqu'à la masse 30 dans les conditions expérimentales indiquées, si la résolution en temps le permet. L'autre intérêt d'un tel diagramme est qu'il montre que pour des couches suffisamment minces, les noyaux de recul sont tout aussi sélectifs pour les masses élevées. Cette constance de la sélectivité sera retrouvée dans l'expression donnant la résolution en masse.

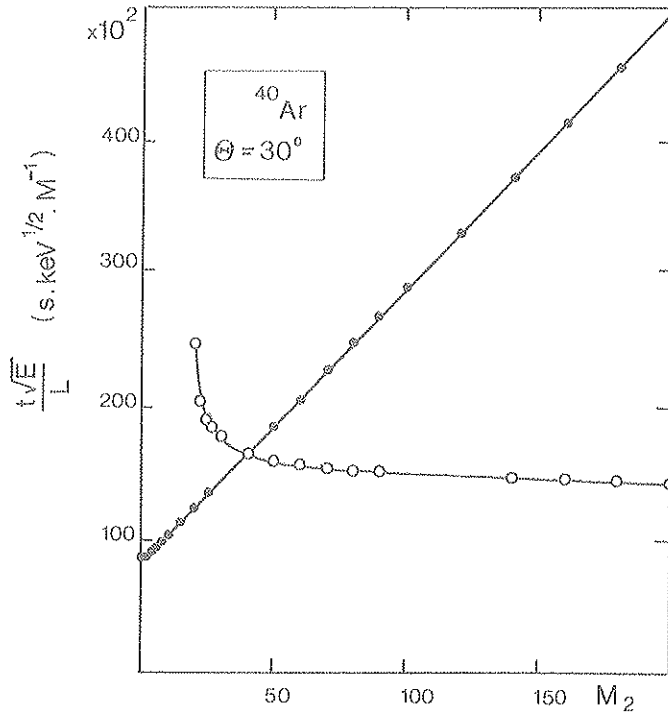


Figure 20 : Evolution du temps de vol des particules diffusées et des noyaux de recul en fonction de leur masse dans les conditions : ions Ar, $\Theta = 30^\circ$

II - 2 Dispersion angulaire et résolution

a) Notion de résolution expérimentale

Les paramètres les plus importants qui affectent la résolution expérimentale en plus de la résolution intrinsèque du détecteur sont : la dispersion énergétique initiale des particules incidentes qui induit par l'intermédiaire de la cinématique, une dispersion énergétique des particules émises, le "straggling" des particules détectées lors de la traversée de la feuille de carbone du premier détecteur et la dispersion angulaire résultant de la géométrie (ouverture de l'angle solide de détection - diamètre de l'impact du faisceau ou du détecteur). L'estimation de la résolution totale du système obtenue par sommation en quadrature de ces contributions séparées n'est valable que si elles ne sont pas corrélées et si elles conduisent à des distributions gaussiennes ou pseudo-gaussiennes. En réalité l'effet géométrique conduisant à la dispersion angulaire se traduit par une dispersion en énergie qui n'est pas symétrique autour de la valeur centrale E_Θ . Néanmoins, les effets des différents paramètres peuvent être calculés avec une bonne approximation en considérant qu'ils représentent de petites variations autour d'une valeur centrale. L'estimation de toutes ces contributions est importante, car si elles sont supérieures à la résolution intrinsèque des détecteurs, leur variation en fonction des paramètres d'analyse imposera la valeur définitive de la résolution expérimentale.

La résolution en masse déduite de $\frac{\Delta t}{\Delta M_2}$ et la résolution en profondeur déduite du paramètre $[J] = \frac{\Delta t}{\Delta x}$ analogue au paramètre [S] de perte d'énergie par diffusion élastique devront donc intégrer le fait que Δt peut être variable dans leur évolution en fonction de certains paramètres d'analyse. Le faisceau de particules incidentes possède une distribution initiale en énergie ($\sim 1/1000^{\text{ème}}$) imposée par les

tiques de l'accélérateur. Cet écart en énergie se répercute sur l'énergie des particules émises par l'intermédiaire de la cinématique. En sortie de la cible les écarts pour les noyaux de recul ou des particules diffusées sont :

$$\Delta E_{IR} = K_R \Delta E_0 \quad ; \quad \Delta E_{ID} = K_D \Delta E_0$$

K_R et K_D étant définis par les relations (1) et (2) du paragraphe précédent.

Ces écarts en énergie correspondent à des interactions en surface. En toute rigueur pour des interactions en profondeur on doit tenir compte également du "stragglings" dans la cible des particules émises après interaction. Pour le "stragglings" induit par la feuille de carbone du premier détecteur, il a été estimé à partir de la théorie de BOHR soit

$$\Delta E_S = 1,2 \times 10^{-3} (Z_1^2 N Z_2 \Delta x)^{1/2} \quad \text{avec}$$

ΔE_S largeur à mi-hauteur de la distribution gaussienne en KeV si N est le nombre d'atomes cible/g et Δx l'épaisseur de la cible en g/cm² Z_1 Z_2 étant les numéros atomiques de l'ion incident et du milieu ralentisseur. Avec

$$\Delta E = (\Delta E_d^2 + \Delta E_S^2)^{1/2} \quad (\Delta E_d \text{ désigne } \Delta E_{IR} \text{ ou } \Delta E_{ID}) \text{ on déduira ainsi}$$

$$\Delta t_E = 2,87 \times 10^{-2} L M^{1/2} \left(-\frac{1}{\sqrt{E}} + \frac{1}{\sqrt{E - \Delta E}} \right) \quad \text{avec les unités précé-}$$

demment définies. Dans les mesures où ΔE peut être considéré comme suffisamment faible, l'expression de Δt peut être déduite par dérivation de la relation (1) soit :

$$\Delta t = 1,14 \times 10^{-2} L M^{1/2} E^{-3/2} \Delta E$$

D'une manière générale l'écart en temps Δt_θ introduit par un petit écart angulaire $\Delta \theta$ est donné par

$$\Delta t_\theta = \frac{dt}{d\theta} \Delta \theta$$

avec $\frac{dt}{d\theta}$ issu des relations [4] et [5] suivantes

$$\left(\frac{dt}{d\theta} \right)_R = 1,99 \times 10^{-4} \frac{(M_1 + M_2) L \sin \theta}{(M_1 E_0)^{3/2} \cos^2 \theta} \quad [4]$$

$$\left(\frac{dt}{d\theta} \right)_D = A \left[-\frac{r^{-1/2} \gamma^2 \cos^2 \theta + \gamma}{(r + \gamma \cos \theta)^2} \sin \theta \right]$$

$$A = 3,96 \times 10^{-4} L \left(M_1 / E_0 \right)^{1/2} (1 + \gamma) \quad [5]$$

$$\gamma = M_1 / M_2$$

$$r = (1 - \gamma^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \quad \text{dans les unités habituelles}$$

On peut constater en premier lieu que la dispersion angulaire est une fonction décroissante de θ . On ne peut cependant trop réduire la valeur de l'angle de détection sans favoriser l'émission des particules diffusées au détriment des noyaux de recul comme le montrent par ailleurs les expressions (3) et (4) du paragraphe précédent des sections efficaces de diffusion et de recul. Par ailleurs une incidence trop rasante limiterait le champ d'application à des échantillons d'excellente planéité. L'angle de 30° adopté dans notre configuration constitue un compromis acceptable avec une inclinaison de 15° des cibles par rapport à la direction du faisceau.

Pour une telle valeur d'angle de détection est représentée sur la figure 21 la variation de $\frac{\Delta t}{\Delta \theta} \sqrt{E_0}/L$ en fonction de M_2 pour différentes valeurs de M_1 .

On peut constater que pour des reculs la dispersion angulaire augmente linéairement avec la masse de l'élément analysé mais dépend assez peu de la masse de la particule incidente. La situation est inversée pour les particules diffusées pour lesquelles les valeurs les plus faibles sont attendues pour les masses les plus élevées. Les variations sont aussi beaucoup plus importantes en fonction de la masse de l'ion incident.

Pour une ouverture angulaire petite (diamètre d du faisceau et largeur l du diaphragme très inférieurs à la distance D cible - détecteur) la variation $\Delta\theta$ de l'angle de détection peut être considérée comme une dispersion de l'angle autour d'une valeur θ_0 . La dispersion en temps qui en résulte est caractérisée par un écart type. C'est une pseudo-gaussienne de largeur à mi-hauteur $\Delta t = 2.35 \sigma_t$.

La dispersion de l'angle d'émission due à l'ouverture du diaphragme du détecteur peut être calculée en considérant un faisceau ponctuel et de la même façon la dispersion induite par les dimensions finies du faisceau pourra être calculée en considérant un diaphragme ponctuel. La dispersion totale est obtenue par sommation en quadrature de ces deux contributions :

$$\sigma_t = \left[\sigma_t^2(\text{faisceau}) + \sigma_t^2(\text{diaphragme}) \right]^{1/2}$$

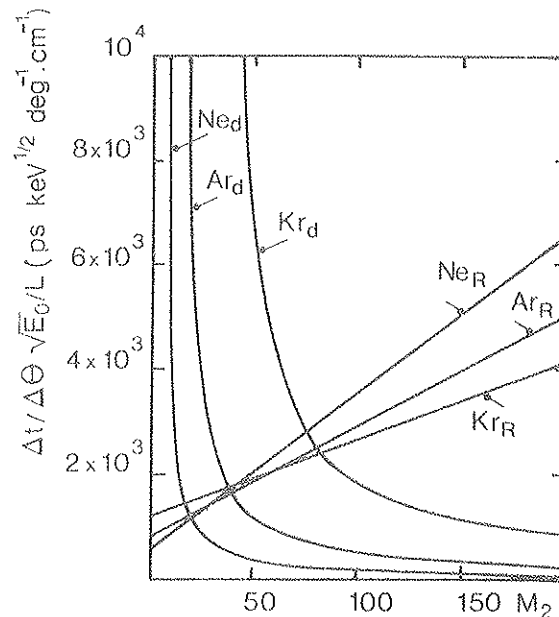


Figure 21 : Variation de la dispersion angulaire en temps de vol en fonction de la masse M_2 pour des ions incidents Ne, Ar et Kr. Les symboles Det R sont pour les diffusés et les reculs.

Le calcul détaillé de la dispersion en temps est développé dans l'annexe II et aboutit aux relations suivantes :

- faisceau de diamètre d , diaphragme circulaire de diamètre l (fig.22)

$$\Delta t_{\theta} = 2,35 \frac{dt}{d\theta} \frac{1}{4D} \left[\frac{d^2 \sin^2 \theta (\theta_0 + \theta_1 - \pi/2)}{\sin^2 (\pi/2 - \theta_1)} + l^2 \right]^{1/2}$$

- faisceau de diamètre d , diaphragme en fente de largeur l (fig.22)

$$\Delta t_{\theta} = 2,35 \frac{dt}{d\theta} \frac{1}{4D} \left[\frac{d^2 \sin^2 \theta (\theta_0 + \theta_1 - \pi/2)}{\sin^2 (\pi/2 - \theta_1)} + \frac{4l^2}{3} \right]^{1/2} \quad [6]$$

La résolution expérimentale du système de détection sera donc la somme quadratique de Δt_A , Δt_E (dispersion énergétique et "straggling") et Δt_{θ} résolution intrinsèque de l'ensemble de détection. A l'exception de cette dernière valeur, les différentes composantes de Δt varieront en fonction des paramètres décrits précédemment.

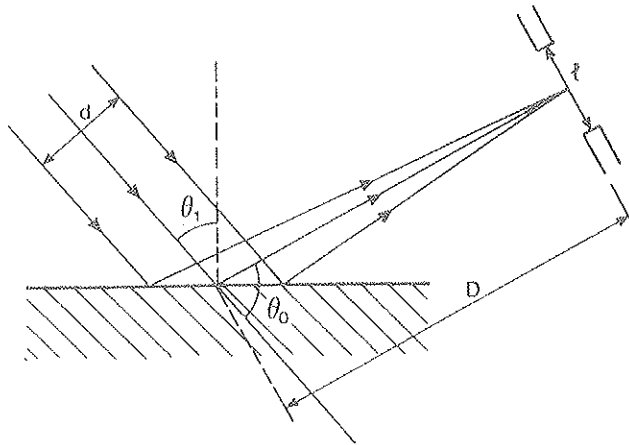


Figure 22: Schéma illustratif des paramètres intervenant dans la dispersion en temps dus à la géométrie d'irradiation et de détection.

b) Résolution en masse

L'écart en masse ΔM_2 correspondant à la résolution expérimentale du système se déduit directement des relations [2] et [3] par :

$$\left(\frac{dt}{dM_2} \right)_R = 1,14 \times 10^{-2} \frac{L}{(M_1 E_0)^{1/2} \cos \theta} \quad [7]$$

$$\left(\frac{dt}{dM_2} \right)_D = 2,27 \times 10^{-2} L \left(\frac{M_1}{E_0} \right)^{1/2} \left[\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} - M_2 (M_1 + M_2) (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{-1/2}}{[M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}]^2} \right] \quad [8]$$

La variation de ces paramètres en fonction de M_2 et pour différentes valeurs de M_1 est représentée sur la figure 23 par la variation de $\frac{\Delta t}{\Delta M_2} \sqrt{E_0/L}$. En ce qui concerne les reculs, la résolution en masse apparaît indépendante de M_2 pour Δt constant et surtout il faut des valeurs très élevées de ce paramètre pour que ΔM_2 soit > 1 . A titre d'exemple, dans nos conditions standard d'analyse ($\theta = 30^\circ, L = 1\text{m}$) avec une valeur aussi élevée que 1ns pour Δt il faudrait que le produit $M_1 \times E_0$ (MeV) soit $> 1.73 \cdot 10^3$. En conséquence pour les ions incidents indiqués la résolution en masse n'est pas un problème pour les noyaux de recul. Pour les particules diffusées on notera qu'à l'exception de zones très étroites près de la masse correspondant à l'angle critique, la résolution en masse est moins bonne que pour les reculs, décroît constamment avec M_2 pour atteindre de très faibles valeurs pour les masses élevées. A l'opposé des reculs, cette résolution s'améliore avec la masse de l'ion incident.

Ceci serait surtout intéressant pour les noyaux les plus légers, mais comme nous l'avons montré précédemment c'est pour eux que la contribution géométrique est la plus importante.

Compte tenu du fait que

$$\Delta t^2 = \Delta t_\theta^2 + \Delta t_E^2 + \Delta t_i^2 \quad [9]$$

Les relations [(7)] et [(8)] peuvent se mettre sous la forme :

$$\Delta M_2 = a_1 \left(\Delta t_i^2 \frac{E_0^2}{L^2} + \frac{b_1}{E_0} + c_1 E_0 \right)^{1/2}$$

a_1, b_1, c_1 sont des fonctions complexes qui ne dépendent que de $M_1, M_2, \theta, \Delta\theta$ et ΔE . Cette relation montre que la résolution en masse est d'autant meilleure que la base de temps de vol L est élevée. On peut montrer également que cette fonction passe par un minimum pour une valeur E_m de l'énergie. Cependant ce minimum n'est jamais atteint compte tenu de nos conditions expérimentales, la résolution en masse sera donc d'autant meilleure que l'énergie incidente est élevée.

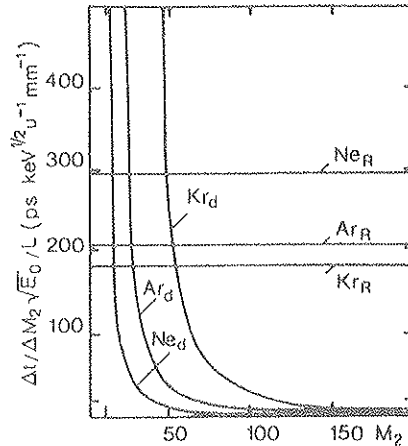


Figure 23 : Variation de la résolution en masse (exprimée par $\frac{\Delta t}{\Delta M_2} \frac{\sqrt{E_0}}{L}$ en fonction de la masse analysable M_2 pour les ions Ne, Ar et Kr

c) Résolution en profondeur

La résolution en profondeur, comme dans le cas de l'analyse en énergie est obtenue à partir d'un paramètre $[J] = \Delta t / \Delta x$ équivalent au paramètre de perte d'énergie par diffusion ou recul, respectivement exprimé par :

$$[S]_D = \frac{K_D S_{E_2(P.i)}}{\cos \theta_1} + \frac{S_{K_D E_1(P.e)}}{\cos \theta_2}$$

$$[S]_R = \frac{K_R S_{E_1(P.i)}}{\cos \theta_1} + \frac{S_{K_R E_1(P.e)}}{\cos \theta_2}$$

Dans ces expressions on a admis classiquement que $S_{E_1} = S_{E_2}$ suivant les conventions indiquées sur la figure 24. $S_{E_1(P.i)}$ et $(p.e)$ sont respectivement les pouvoirs d'arrêt des particules incidentes et émises à l'énergie E et K_R et K_D les coefficients de diffusion de recul définis en [1] et [2] du paragraphe précédent. Comme

$$dt = -1,14 \cdot 10^{-2} L M^{1/2} E^{-3/2} dE$$

ΔE peut être con-

sidééré comme suffisamment faible, on pourra écrire $[J]$ en $\mu s/\mu g \text{ cm}^{-2}$ si $[S]$ en $\text{KeV}/\mu g/\text{cm}^2$.

$$[J] = \frac{\Delta t}{\Delta x} = 1,14 \cdot 10^{-2} L M^{1/2} (KE_2)^{-3/2} [S] \quad [10]$$

qui n'est d'autre que la dérivée de la courbe temps de vol - profondeur à la profondeur x où la particule émise a l'énergie KE_1 correspondant à l'énergie incidente E_1 comme l'indique le schéma de la figure 24. La résolution en profondeur dans l'approximation de surface sera donc donnée par :

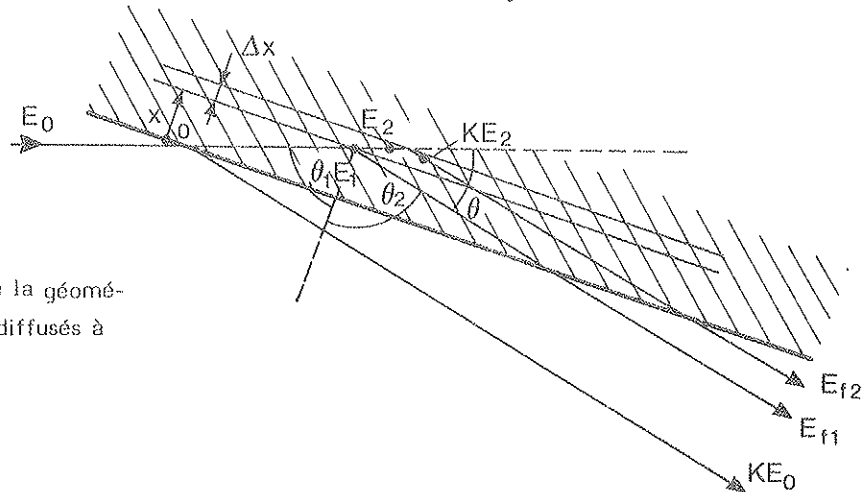
$$\Delta x_0 = \frac{\Delta t_r}{1,14 \times 10^{-2} L M^{1/2} (KE_0)^{-3/2} [S]_0}$$

Où Δt_r sera la résolution du système de détection pour l'élément considéré. Bien entendu si Δt_r et donc ΔE ne peut plus être considéré comme faible il faudra utiliser l'expression détaillée :

$$\Delta x_0 = \frac{E_0}{[S]_0} \left[K - \left(\frac{\Delta t_r}{2,23 \cdot 10^{-2} L \sqrt{M/E_0}} + \frac{1}{\sqrt{K}} \right)^{-2} \right]$$

Figure 24

Représentation schématique de la géométrie d'émission des noyaux ou diffusés à une profondeur x .



La résolution en profondeur peut donc être déduite simplement des courbes $1/[J]_0$ si la résolution en temps est connue. L'expression ⁽¹⁰⁾ restant valable au pourcent près dans les gammes de résolution en temps rencontrées, c'est à partir d'elle que sont déduites les courbes de la figure 25. Ces courbes montrent la variation de $1/[J]$ en fonction de l'énergie incidente E_0 de trois types de particules (Kr, Ar, Ne) dans le cas d'une matrice de tantale, pour les noyaux de recul O et C et la particule diffusée par Ta. Dans le domaine d'énergie représenté il est clair que la variation en $E_0^{3/2}$ l'emporte sur la variation de $[S]_0$. Bien que le terme Δt induit par l'ouverture angulaire soit plus important à basse énergie, il apparaît que la résolution en profondeur reste meilleure à basse énergie. Compte tenu des relations [9] et [10] la résolution en profondeur peut s'écrire :

$$\Delta x_o = a_2 \sqrt{\frac{b_2}{L^2} + c_2}$$

où a_2, b_2, c_2 , sont des paramètres qui ne dépendent pas de la base de vol L . Cette relation montre donc que la résolution en profondeur s'améliore quand la base de temps augmente.

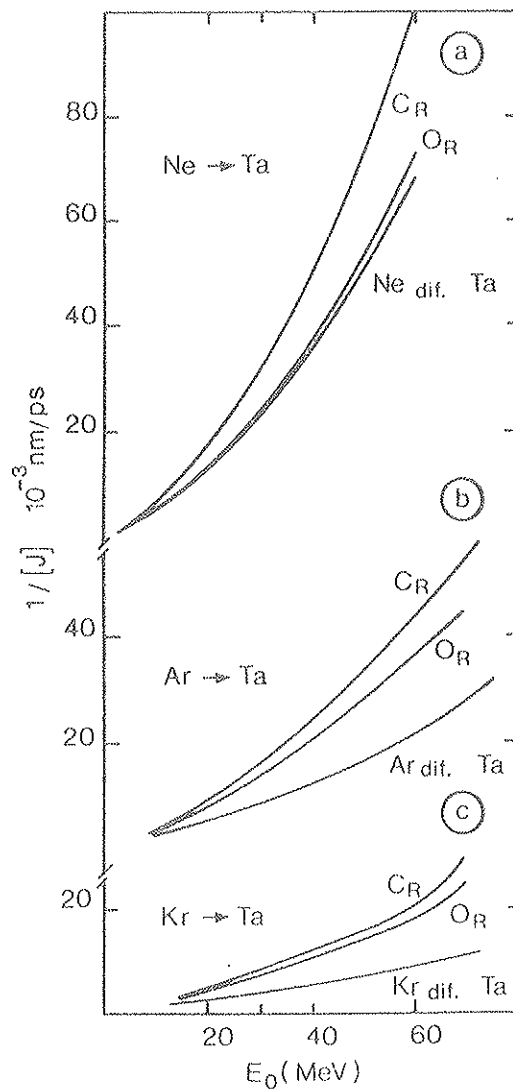


Figure 25 : Variation du paramètre $1/[J]_0$ (voir texte) en fonction de l'énergie incidente pour les noyaux de recul C et O pour la particule diffusée sur la matrice de tantale.

a) Pour les ions Ne

b) Ions Ar

c) Ions Kr

Conditions : $\theta = 30^\circ$

$\theta_1 = \theta_2 = 75^\circ$

II - 3 Profondeur analysable sélectivité et sensibilité

Discrimination en énergie

Comme dans le cas de la rétrodiffusion élastique la profondeur analysable est définie pour des conditions d'analyses données, à partir des relations temps de vol-profondeur : elle correspond à l'épaisseur sur laquelle la contribution d'un élément n'interfère pas avec l'autre. Par exemple dans une matrice de tantale pour des ions Ar de 16 MeV le carbone n'interférera avec l'oxygène qu'à partir d'une profondeur de 40 nm. Toujours dans le cas d'une telle matrice, et dans les conditions géométriques déjà définies, la figure 26 montre l'évolution de la profondeur analysable de carbone en présence d'oxygène en fonction de l'énergie incidente pour 3 particules différentes. On constate que cette épaisseur augmente avec l'énergie et surtout en fonction inverse de la masse de l'ion incident. On notera par ailleurs que la base de temps de vol est sans incidence sur ce paramètre.

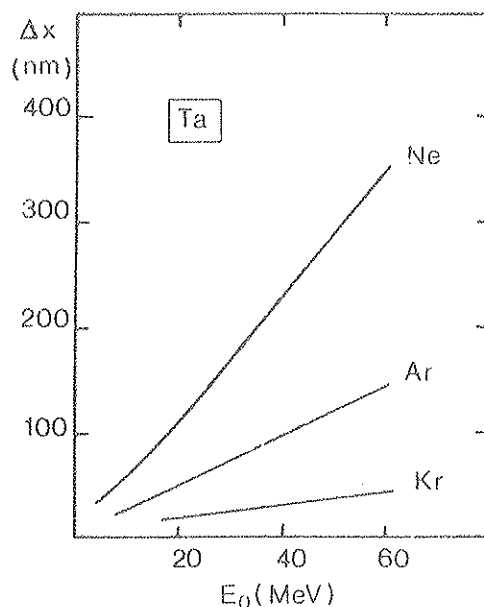


Figure 26 : Variation de la profondeur analysable entre O et C dans une matrice de Ta en fonction de l'énergie des ions incidents respectifs Ne, Ar, Kr. Conditions expérimentales et géométriques identiques aux précédentes.

L'intérêt de la discrimination en énergie est tout à fait évident vis-à-vis de ce paramètre et bien évidemment de la sélectivité de la méthode. Ainsi qu'on l'a déjà abordé figure 19 dans le principe général, l'établissement de seuils sur l'énergie détectée permettra d'éliminer des zones correspondantes de temps de vol. Une illustration de cette discrimination pour la sélectivité totale de l'optimisation des profondeurs analysables d'éléments légers est faite figure 27 pour le matériau $\text{SiH}_{0.4}\text{N}_{0.4}$.

On ne décrira ici que la procédure relative à l'obtention sans interférence de l'azote en présence d'oxygène et de carbone. Ainsi que le montre le diagramme, l'établissement d'un seuil supérieur à E_N maximale (surface) élimine la contribution en temps de l'oxygène sur 30. nm et permet l'analyse de l'azote sans interférence jusqu'à 70 nm. L'établissement d'un seuil inférieur à une énergie de carbone de recul correspondant à la profondeur où il interfère avec l'azote de surface en temps de vol (ici 45 nm d'où E_C de l'ordre de 7.9 MeV) élimine toute contribution interférente du carbone avec l'azote. Ce seuil en énergie limite en retour l'épaisseur analysable de l'azote à 75 nm. De ces deux procédures il apparaît que l'azote sera analysé sans interférence dans ce matériau sur une épaisseur de 70 nm. Par des procédures analogues on peut montrer que le carbone peut être analysé sans interférence jusqu'à 80 nm en présence de l'azote. De même en présence d'azote (avec ou sans carbone) l'oxygène sera analysé sans interférence jusqu'à 70 nm. On peut même procéder par déplacement judicieux de fenêtres à une analyse sur divers domaines d'épaisseur avec reconstitution finale d'un profil toujours possible.

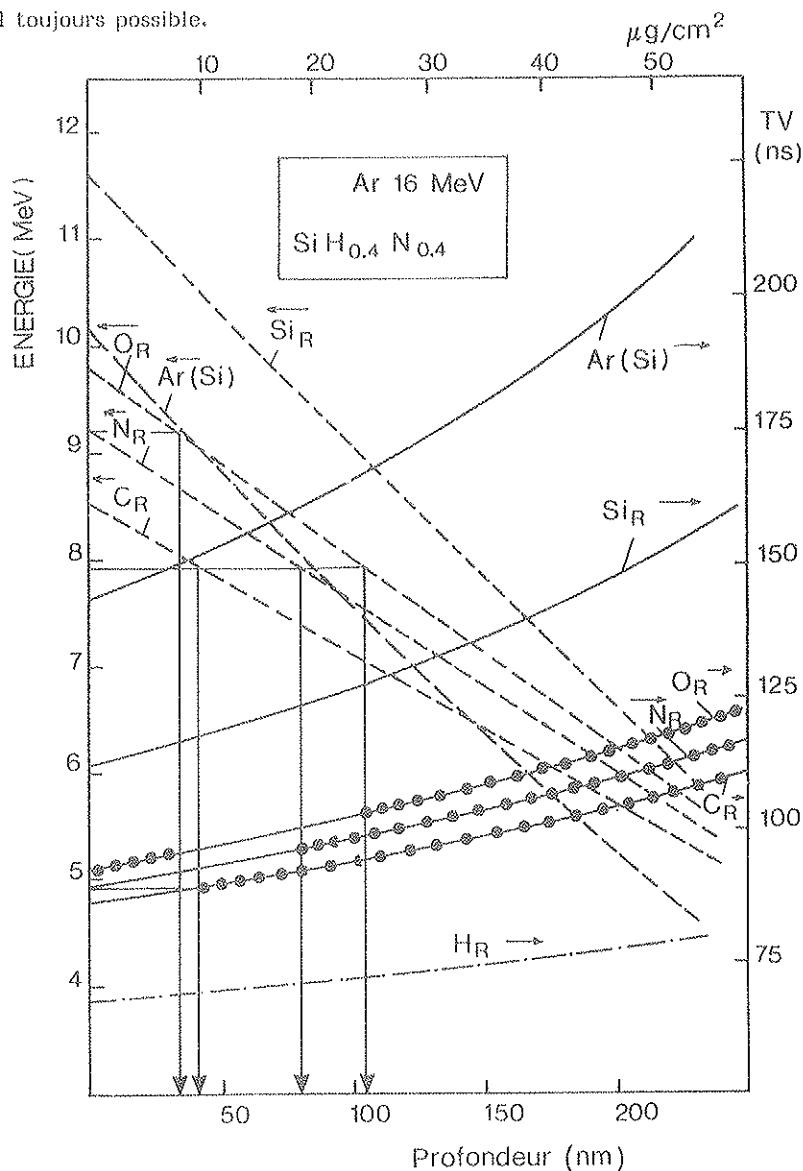


Figure 27 : Illustration de l'analyse sélective de l'azote en présence de carbone et d'oxygène à partir des relations énergie (temps de vol) - profondeur dans $\text{SiH}_{0.4}\text{N}_{0.4}$.
Conditions d'analyse Ar 16 MeV $\theta = 30^\circ$
Les zones de temps de vol interdites par la discrimination en énergie sont en pointillés.

Un autre intérêt qualitatif de la discrimination en énergie tient à l'amélioration de la sensibilité par la réduction du bruit de fond, caractéristique des spectres d'éléments légers à la surface d'éléments plus lourds. L'origine de ce fond, bien illustrée par le spectre de la figure 28, tient au mode de fonctionnement du système de détection dont on anticipe ici la description. Le second détecteur, suivant la direction du faisceau détecté, donne un signal "start" et le signal correspondant au passage de la même particule dans le premier détecteur ("stop") est nécessairement retardé d'un temps t_0 avant l'analyse du temps t séparant ces deux signaux. Des particules plus lentes, comme dans cet exemple les ions silicium de recul ou les ions argon diffusés par le silicium, sont bien discriminés par ce système mais provenant de la matrice elles sont en nombre beaucoup plus important (section efficace).

On peut en effet montrer que ce seront essentiellement les particules de basse énergie (de grand temps de vol) qui contribuent significativement au phénomène. Ce seront même des particules non détectées en temps de vol, car ayant un temps de vol supérieur au retard t_0 de la voie "stop". Comme l'indique le schéma de la figure 29 pour un deuxième évènement distant de t_1 du premier, le stop de ce deuxième évènement sera pris en compte par le "start" du premier. Il s'ensuivra comme mesure du temps de vol détecté une valeur $t_0 + t_1 - tv_1$, tv_1 étant le temps de vol de la première particule. Pour que ce temps mesuré interfère dans la zone des éléments légers de temps de vol voisin de 100 ns (voir fig.19) il faudra donc que $t_0 + t_1 - tv_1$ soit de l'ordre de $t_0 - 100$ ns ou t_1 de l'ordre de $tv_1 - 100$ ns. Une valeur limite pour t_1 est bien évidemment t_0 d'où t_1 minimum égal (ou approximativement égal) à $(t_0 - 100)$ ns soit aussi typiquement 100 ns, mais t_1 peut prendre des valeurs d'autant plus grandes que tv_1 est élevé.

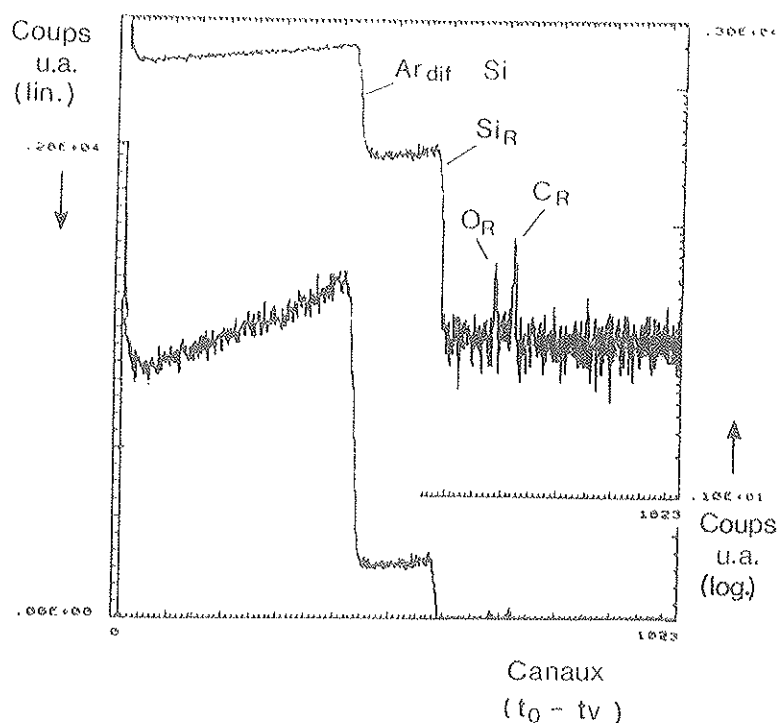


Figure 28 : Spectre en temps de vol obtenu à partir d'une cible de Si bombardée par des ions Ar de 16 MeV dans la géométrie décrite dans le texte. L'échelle des temps est donnée en $t_0 - t$, t_0 étant un retard fixé.

On peut en conclure que la fréquence de tels événements n'est pas forcément élevée même si le nombre de particules à basse énergie (à long temps de vol) l'est. Ce fond est cependant suffisant pour diminuer la sensibilité des éléments légers.

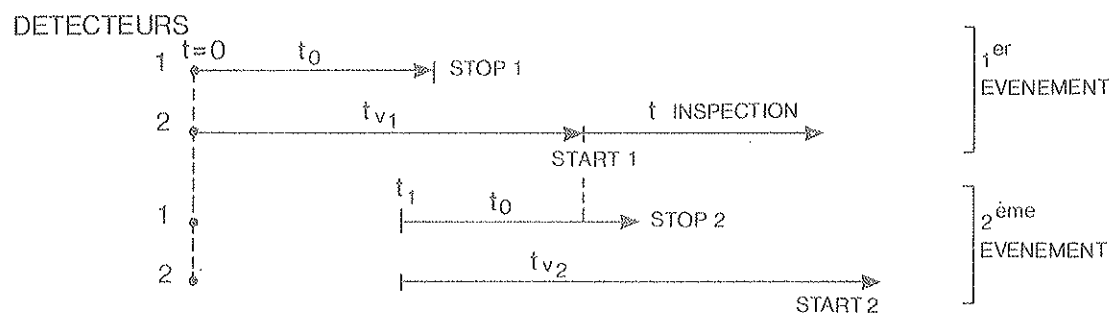


Figure 29 : Schéma illustratif de la séquence de deux événements distants de t_1 . Le convertisseur temps-amplitude enregistre le temps entre le "start" du premier événement et le "stop" du deuxième événement. Pour ces deux événements de temps de vol élevé le signal "start" arrive avant le "stop" retardé de t_0

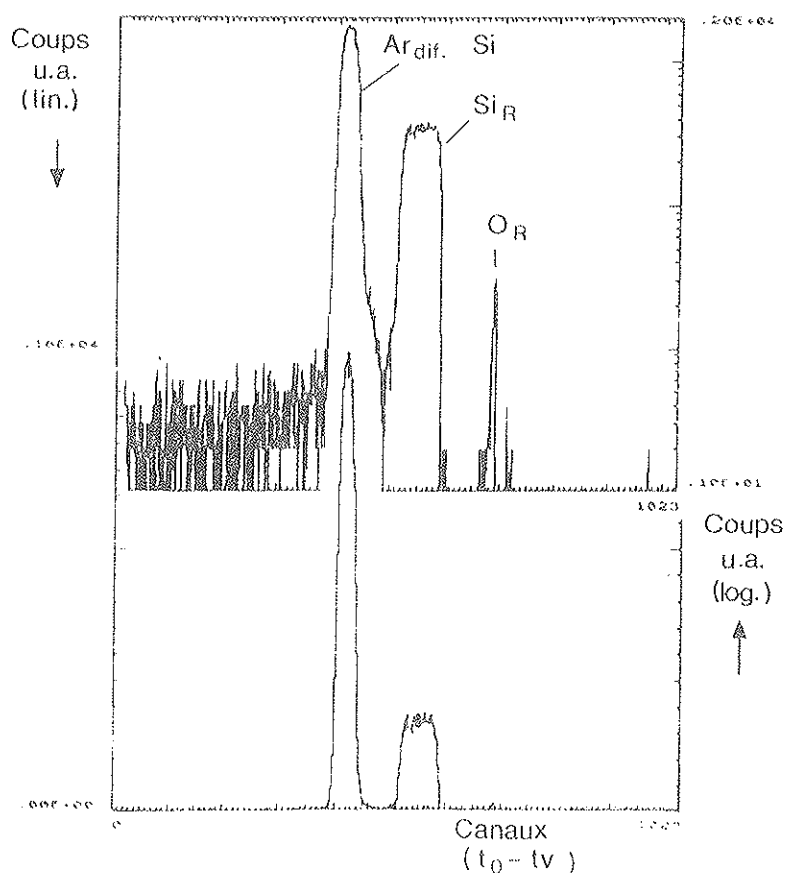


Figure 30 : Spectre en temps de vol dans les conditions de la figure 28 (Ar sur Si) mais discriminé en énergie de surface de carbone.

En conséquence, la non contribution de telles particules par l'établissement d'un seuil inférieur aussi réduit soit-il améliore notablement la sensibilité comme le montre la figure 30 et comme on le verra constamment dans les résultats expérimentaux du chapitre II.

Les considérations précédentes montrent que le choix des paramètres d'analyse n'est pas simple. Pour une détection à 30 degrés, il nous a semblé judicieux de choisir l'argon comme particule incidente parce qu'elle permet d'analyser des profondeurs assez importantes sans qu'il y ait une dégradation significative de la résolution en profondeur (comme dans le cas du néon).

Nous avons montré que les valeurs élevées de la base de temps de vol favorisent la résolution en masse et la résolution en profondeur, un compromis entre ces deux paramètres d'une part et les problèmes expérimentaux (alignement, pompage, taille des détecteurs ...) d'autre part nous a conduit à choisir une base de temps de vol de 1 m.

CHAPITRE II

SYSTEME DE DETECTION

 ET
 RESULTATS EXPERIMENTAUX

I SYSTEME DE DETECTIONI - 1 Configuration du dispositif

Implanté auprès de la chambre de réaction décrite dans la première partie (chapitre II), le système de détection des noyaux de recul et des particules diffusées, associe deux détecteurs à prise de temps basés sur la collection des électrons secondaires consécutive au passage d'une particule rapide (plusieurs MeV) dans une feuille mince. Ces deux détecteurs identiques sont interposés sur le trajet des particules à détecter à 30° de la direction du faisceau incident. Le premier détecteur rencontré est situé dans l'enceinte même de la chambre à une distance de 135 mm de la cible. A une distance de 1.05 m de celui-ci le second détecteur est situé dans une chambre cylindrique de 50 cm de diamètre et 30 cm de hauteur connectée à la chambre principale par un tube de 25 mm de diamètre. Cette chambre possède évidemment son propre système de pompage à diffusion d'huile assurant un vide de $5 \cdot 10^{-6}$ torr. L'ouverture angulaire du système est déterminée par le diaphragme en fente du deuxième détecteur ($12 \times 6 \text{ mm}^2$) sur lequel est déposé la feuille émettrice d'électrons. Ces dimensions résultent d'un compromis entre efficacité et dispersion angulaire. Dans ces conditions l'ouverture angulaire est ± 0.144 degré autour de 30 degrés et l'angle solide de détection est 0.02 msr. Enfin dans l'enceinte du second détecteur est également placée dans l'axe de détection à une distance de 80 mm de ce dernier, un détecteur à barrière de surface (DBS) ORTEC de profondeur désertée 300 μm et de surface utile 150 mm^2 . L'alignement de ces trois détecteurs sur le point d'impact du faisceau se réalise à l'aide d'un faisceau laser.

Différents systèmes de prises de temps basés sur le principe de la détection des électrons secondaires ont été proposés dans la littérature. Les plus performants utilisent comme détecteur multiplicateur d'électrons une association de deux galettes à microcanaux (GMC) montées en chevron⁽⁴⁰⁾. Dans les configurations les plus souvent rencontrées le GMC est soit parallèle à la feuille émettrice⁽³⁹⁾ et le faisceau doit passer obliquement dans celle-ci, soit perpendiculairement à celle-ci⁽⁴¹⁾, soit enfin dans le même plan que celle-ci mais décalé.⁽⁴²⁾ Dans ces deux derniers cas le faisceau est perpendiculaire à la feuille émettrice, dans les deux premiers cas des grilles accélératrices assurent le transport des électrons vers le GMC le dernier cas associant grille accélératrice et champ magnétique pour le transport. C'est cette dernière configuration que nous avons utilisée pour nos dispositifs : la figure 31a représente une coupe de ce type de détecteur proposée initialement par ZEBELMAN et al⁽⁴²⁾.

Dans ce dispositif les électrons de faible énergie (quelques eV) émis consécutivement au passage de la particule dans la feuille mince sont accélérés en direction de la harpe accélératrice (99 % de transmission) grâce à la différence de potentiel existant entre la feuille (ajustable entre -3500 V et -3900 V) et cette harpe (-1370 V). Ils pénètrent alors dans une cage de FARADAY où un champ magnétique uniforme de 60 gauss leur fait décrire une trajectoire circulaire qui les amènent aux GMC après transmission à travers une grille supresseuse portée au même potentiel que la harpe accélératrice. Cette grille a pour but d'éliminer des électrons tertiaires provenant d'interactions avec les zones inactives du GMC⁽⁴²⁾. Un collimateur quart de tour placé à 90 degrés de la direction du faisceau a pour fonction de sélectionner les électrons de trajectoires identiques diminuant ainsi une nouvelle source de dispersion. Du détecteur GMC de surface utile 255 mm² (VARIAN, qualité non optique) et de gain global 10^6 à 10^8 dans la configuration proposée⁽⁴⁰⁾ le signal en tension est collecté par une anode conique (réduction des réflexions) de 50Ω d'impédance. Ce signal est caractérisé par un temps de montée typique de l'ordre de 1 ns et d'amplitude de quelques centaines de mV. La répartition des tensions est assurée par un pont diviseur de faible encombrement représenté schématiquement sur la figure 31b.

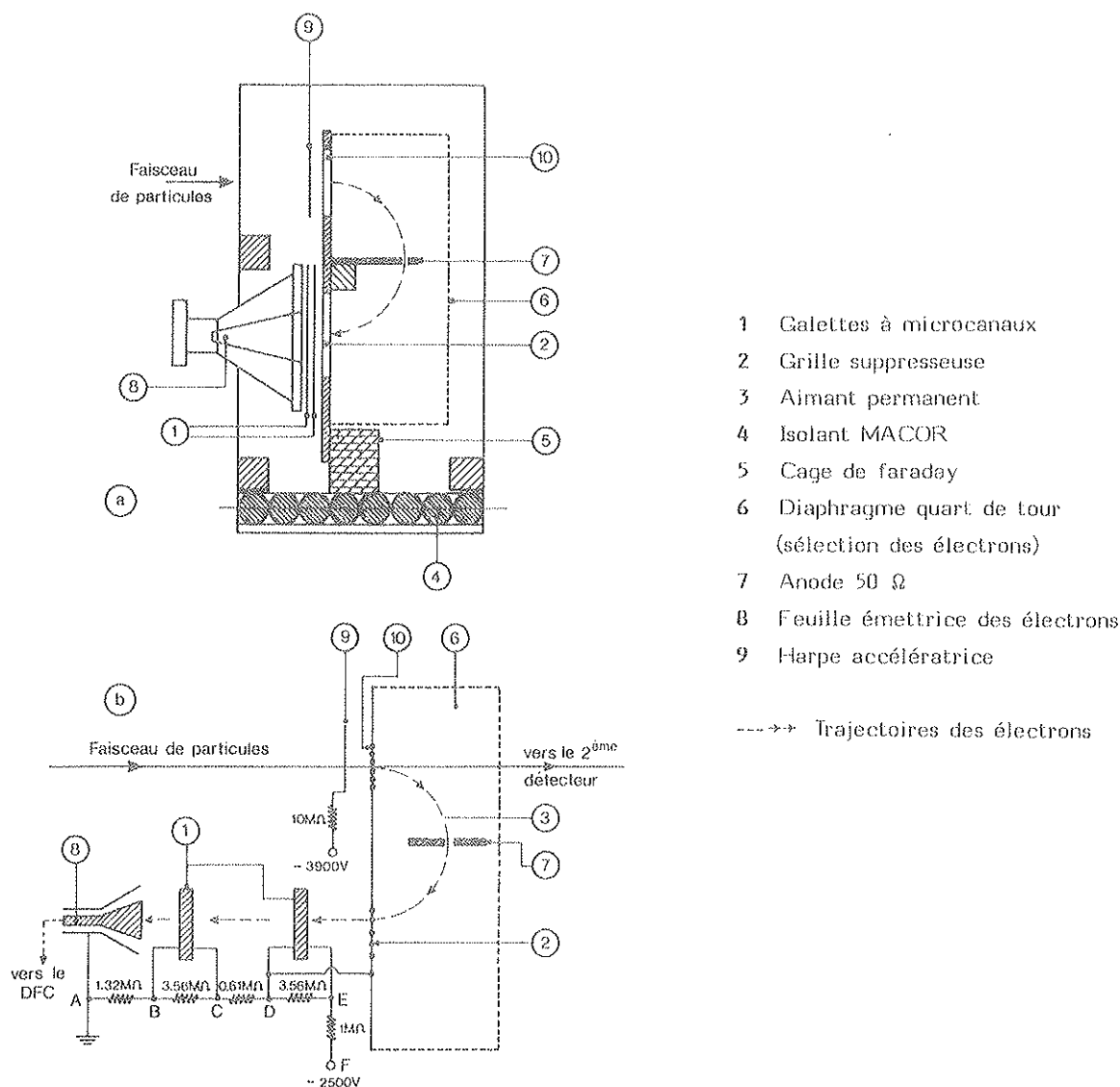


Figure 31 : a) Représentation schématique du détecteur de prise de temps vu en coupe.
b) Représentation schématique des différentes distributions de tension sur le détecteur de prise de temps.

Dans un tel système l'élaboration des feuilles émettrices revêt une grande importance. Nous avons choisi des films de carbone d'épaisseur pouvant varier de 2.5 à 13 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ déposés sur un substrat de formvar d'environ 2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ permettant ainsi une homogénéité acceptable et une résistance suffisante pour les diamètres maxima requis (12 mm), tout en assurant une dispersion énergétique minimale des particules transmises.

I - 2 Efficacité de détection

L'efficacité d'un tel dispositif n'a pu être testée pour chaque type d'ion détecté à une énergie donnée compte tenu des faisceaux disponibles à l'accélérateur ou de la difficulté de discriminer en énergie par le détecteur à barrière de surface (DBS) les différentes composantes d'un tel spectre. Des efficacités globales de 90 % ont été obtenues pour des cibles Si-N/Si ou TiO_2 . On peut cependant compte tenu des résultats publiés par différents auteurs faire une estimation de cette efficacité si l'on peut déterminer le nombre moyen d'électrons secondaires émis pour une large gamme de particules et d'énergie détectées à la suite du bombardement d'ions argon de 16 Mev. On notera en premier lieu qu'apparemment aucun développement nouveau ne semble avoir été apporté à la théorie de STERNGLASS⁽⁴³⁾ sur l'émission cinétique des électrons secondaires et le nombre moyen d'électrons émis anisotropiquement à faible énergie (quelques ev) peut s'exprimer par :

$$\gamma = \frac{1}{2 E_0} \frac{dE}{dx} \left(1 + f(x, v) \right) A P_1 \bar{\lambda} \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{\bar{\lambda}}\right) \right)$$

où E_0 représente l'énergie moyenne cédée pour la production d'un électron secondaire, $\frac{dE}{dx}$ est le pouvoir d'arrêt de la particule concernée dans le milieu considéré (ici C), $f(v, x)$ représente la fraction de la perte d'énergie disponible pour la production de secondaires énergétique (δ) susceptible d'induire à leurs tours des secondaires de faible énergie.

P_1 est la probabilité pour un électron arrivant à la surface de franchir la barrière de potentiel.

A est une constante déterminée essentiellement par la vitesse initiale des secondaires.

$\bar{\lambda}$ est le libre parcours moyen des électrons dans le milieu considéré.

x est l'épaisseur de la feuille.

Cette expression est souvent réduite à :

$$\gamma = \frac{1}{E_0} \frac{dE}{dx} \bar{\lambda} \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{\bar{\lambda}}\right) \right)$$

où 1 est appelé coefficient de transmission de la cible.

Le très bon accord montré par CLERC et al.⁽⁴⁴⁾ de la variation de γ avec dE/dx a grandement accrédité la validité de cette théorie. Ses résultats ont même été utilisés pour définir un facteur de normalisation F pour tenir compte de l'écart constaté d'un ion à l'autre dans l'ajustement de γ aux variations de dE/dx . D'ERASMO et al.⁽⁴¹⁾ définissent ainsi une relation simple permettant d'estimer le nombre moyen des électrons secondaires émis par tout ion i par référence aux particules alpha :

$$\gamma_i = F \gamma_\alpha \frac{(dE/dx)_i}{(dE/dx)_\alpha} \quad [1]$$

Le facteur F de normalisation est tabulé en fonction de Z de l'ion d'après CLERC et al⁽⁴⁴⁾. Par ailleurs D'ERASMO et al déduisent des distributions poissonniennes de la réponse de leur GMC un nombre moyen d'électrons associé à l'efficacité de détection pour des particules alpha de 5.48 Mev et établissent d'après cette procédure une variation d'efficacité en fonction du nombre d'électrons détectés mais aussi en fonction du seuil du discriminateur à fraction constante associé au GMC. Cette variation est représentée figure 32. Si l'on prend comme efficacité de notre détecteur les valeurs de ZEBELMAN et al⁽⁴²⁾ pour des particules alpha de 8.78 Mev et des ions O^{16} de 104 Mev dans des feuilles de carbone d'épaisseur identique on peut en déduire des valeurs raisonnables pour nos conditions typiques de détection.

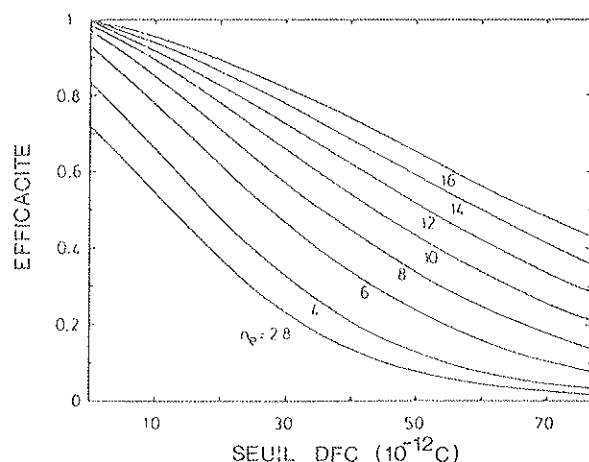


Figure 32 : Efficacité de détection à prise de temps de vol en fonction du seuil du DFC (exprimé ici en unité de charges) pour des particules correspondant à différentes valeurs du nombre d'électrons secondaires émis par la feuille (d'après ⁽⁴¹⁾)

En appliquant la relation (1) aux ^{16}O de 104 Mev et aux α de 5.48 Mev on trouve 8 e^- détectés pour ^{16}O ce qui correspondrait à une efficacité maximale de 0.98 voisine des 0.95 déterminés expérimentalement. Pour nos feuilles de faible épaisseur $2.5 \mu g/cm^2$ peut être considéré comme une valeur acceptable de $\bar{\lambda}$ ⁽⁴⁵⁾ et en conséquence les facteurs correctifs à apporter sont de l'ordre de 0.6 (ils seraient de 0.86 pour $5 \mu g/cm^2$ et environ 1 au-delà de $10 \mu g/cm^2$).

Ainsi en ce qui concerne nos conditions expérimentales (ion incident Ar 16 Mev détection à 30 degrés) des ions O^{16} de 9.196 Mev (recul), ^{28}Si de 11.626 Mev (recul), des ions Ar de 5.33 Mev (valeur minimale prise pour la plus petite masse où la diffusion est possible compte tenu de l'angle critique) et des ions Ar de 12 Mev (transfert d'énergie maximale sur l'élément Ar) présenteront les valeurs typiques du **tableau 9**.

Particule	Énergie (Mev)	DE/DX dans C KeV/($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	v estimé		efficacité maximale d'après (41)
			2.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	
^{16}O	9.796	11.529	17	24	~ 1
^{28}Si	11.626	19.980	26	36	~ 1
^{40}Ar	12.000	23.450	29	39	~ 1
^{40}Ar	5.330	15.310	19	26	~ 1

TABLEAU 9

Ces valeurs très proches de 1 pour l'efficacité sont néanmoins susceptibles d'évoluer sensiblement avec la valeur du seuil du discriminateur à fraction constante (DFC) comme le suggère la figure 32 et il ne faut pas perdre de vue que cette efficacité est celle du détecteur individuel, donc que l'efficacité totale du système évoluera comme le produit des efficacités des deux détecteurs. Ces estimations pour imparfaites qu'elles soient nous indiquent qu'en l'absence de seuils trop importants l'efficacité ne devrait pas varier beaucoup pour les éléments considérés.

I - 3 Electronique associée

L'électronique associée à un tel dispositif est représentée schématiquement figure 33. La voie "temps" correspondant aux détecteurs 1 et 2 (les 2 prises de temps) est constituée de deux discriminateurs à fraction constante (DFC) qui délivrent un signal analogique de -0.8v. L'ajustement du "walk" est un paramètre essentiel dans la résolution en temps du dispositif (précision de la détection du retour à zéro de l'impulsion discriminée). L'ajustement du seuil de ces DFC est comme nous l'avons vu directement lié à l'efficacité. Pour nos dispositifs cet ajustement s'effectue par affichage digital depuis une valeur seuil de 3mv.

Afin d'éviter un temps mort excessif, le détecteur 1 a son signal retardé d'une valeur ajustable (c'est le détecteur qui "voit" le plus de particules), et est pris comme signal "stop", le détecteur 2 étant pris comme "start".

Le convertisseur temps-amplitude (CTA) délivre ainsi pour une plage de temps donnée, un signal analogique correspondant à $t_o - t$, t_o étant le retard ajusté, t le temps de vol de la particule du détecteur 1 au détecteur 2. Les spectres obtenus sur l'analyseur multicanaux TRACOR TN 1710 auront donc des abscisses inversées en temps. La voie "énergie" correspondant au détecteur 3 (DBS) utilise un amplificateur type TENNELEC TC 205. Des impulsions analogiques générées, le détecteur monocanal ne délivre d'impulsions logiques que pour celles correspondant à une fenêtre préalablement définie (discrimination en énergie). L'ajustement du générateur du porte (GP) sur la voie "énergie" et de l'amplificateur retard sur la voie "temps" permet au spectre de temps de vol d'être obtenu en coïncidence avec une zone énergétique sélectionnée. La qualité de cette discrimination est essentiellement dépendante de la résolution du DBS.

Comme l'a montré D. RAMDANE⁽⁵⁾ ce paramètre dépend de la nature et de l'énergie de l'ion détecté. Converti en temps, ce paramètre sera dans tous les cas, bien supérieur à la résolution du système décrit.

On n'aura donc jamais une coupure nette dans le spectre en temps de vol aux valeurs correspondant aux énergies affichées par le sélecteur monocal mais un "straggling" résiduel qui pourra dans certains cas limiter la précision de la discrimination. Compte tenu également du défaut de hauteur d'impulsion inhérent à la détection d'ions lourds ⁽⁴⁶⁾ (5) pour des ions différents à un seuil donné pourra correspondre un certain décalage dans les coupures en temps de vol. Les conséquences de ces effets seront montrées dans les résultats expérimentaux.

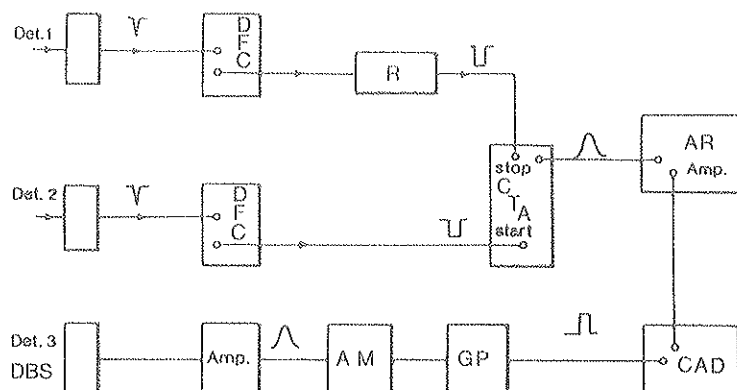


Figure 33 : Schéma de l'électronique associée à la détection par temps de vol et énergie.

- R : Retard du stop (100 à 300 ns)
- AR : Ampli-retard
- DFC : Discriminateur à fraction constante
- CTA : Convertisseur temps-amplitude
- AM : Analyseur monocal
- GP : Générateur de porte

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II-2 Variation de la résolution expérimentale en fonction du noyau détecté

Ainsi qu'on l'a montré au chapitre précédent (paragraphe II-2- a) la résolution expérimentale dépendra de la nature de la particule détectée pour des conditions expérimentales bien définies. Dans l'exemple de la **figure 34** montrant un spectre de temps de vol obtenu à partir du bombardement d'ions Ar de 16 Mev sur une cible de SiO_2 , la résolution expérimentale peut être déduite des fronts de montée (88 -12 %) des différentes contributions du spectre. Les fronts de descente ne traduisent ici qu'une coupure en énergie telle que les contributions soient bien séparées (utilisation du diagramme de la **figure 19**).

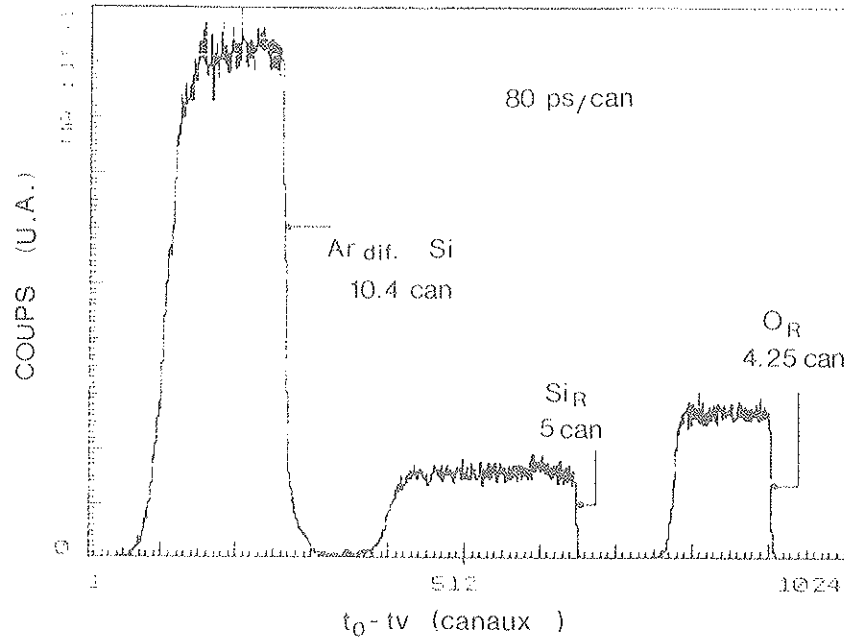


Figure 34 : Spectre de temps de vol obtenu à partir d'une cible de SiO_2 après discrimination en énergie au niveau du carbone de surface Faisceau incident Ar 16 MeV.

Si les différentes contributions aux valeurs expérimentales sont bien celles qu'on a décrites au chapitre I (II-2-a), nous pouvons calculer 1) la dispersion en temps due à la distribution en temps nominale en énergie et du "straggling" dans la première feuille 2) la distribution en temps due à la géométrie de détection. Le premier facteur a été calculé pour une résolution nominale en énergie de 1% et le "straggling" calculé suivant la relation de BOHR pour une épaisseur équivalente à $5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de carbone. Pour le second facteur nous avons appliqué la relation [6] du chapitre précédent (paragraphe II).

$$\Delta t_g = 2,35 \left(\frac{dt}{d\theta} \right) \frac{1}{4D} \left[\frac{d^2 \sin^2(\theta_0 + \theta_2 - \pi/2)}{\sin^2(\pi/2 - \theta_1)} + \frac{4\ell^2}{3} \right]^{1/2}$$

où la largeur de la fente du diaphragme $\ell=6$ mm, le diamètre du faisceau $d=1.5$ mm la distance détecteur cible $D=1190$ mm, $\theta_1 = 15^\circ$. Ainsi qu'indiqué dans le tableau 10, si nous prenons comme résolution intrinsèque la valeur de 150 ps rapportée dans la référence 42, et déterminée expérimentalement en rétrodiffusion élastique (47) la somme quadratique de toutes les contributions est en bon accord avec les valeurs expérimentales. On notera, comme attendu, que cette résolution est d'autant meilleure que la diffusion a eu lieu sur un élément lourd (ici Nb qui a été ajouté au tableau).

	Contribution géométrique	Contribution du straggling	Résolution intrinsèque	Estimation globale	Valeur expérimentale
O _R	290 ps	75 ps	150 ps	335 ps	340 ps
Si _R	350 "	120 "	150 "	400 "	400 "
Ar _{di} .Si	790 "	200 "	150 "	829 "	830 "
Ar _{di} .Nb	145 "	130 "	150 "	250 "	275 "

TABLEAU 10

Dans les conditions expérimentales de ces mesures les résolutions en profondeur typiques pour l'oxygène et le carbone sont respectivement : 4.9 et 5.3 nm dans le silicium, 2 et 2.4 nm dans le niobium, 1.9 et 2.2 nm dans le tantale. Elles sont respectivement de 4.4 nm pour le silicium dans le silicium en diffusion, de 3.2nm pour le silicium dans le silicium en recul et de 2.3 pour le niobium dans le niobium en diffusion. Bien entendu ces valeurs optimales doivent être obtenues en l'absence de contamination par le carbone ou de couches d'oxyde naturel pour Si et Nb. Ceci explique que les mesures de résolution en temps aient été effectuées à partir de couches épaisses d'oxydes.

II - 2 Quantitativité de la méthode et causes d'erreur

Compte tenu des valeurs de barrière coulombienne et du calcul de correction d'effets d'écran (voir chapitre I première partie) l'interaction des particules incidentes avec les noyaux de recul obéit à la loi de RUTHERFORD. Ceci a été confirmé ponctuellement, aux incertitudes expérimentales près, en comparant les aires sous les pics de couches minces (Si, SiO₂, NbO₂). Un test efficace des autres causes d'erreur nous a paru être la comparaison de spectres expérimentaux aux spectres reconstitués par un programme de calcul, analogue dans son principe à celui décrit dans la première partie pour la rétrodiffusion élastique. Ce programme est cependant plus complexe puisqu'il met en jeu des particules de natures différentes et son organigramme est donné dans l'annexe III. Le principe de cette comparaison est basé sur la comparaison des hauteurs des spectres (expérimental et théorique). La hauteur du canal H₀ (en surface) correspondant à un intervalle en temps Δt (pente de conversion) correspondant par l'intermédiaire du facteur [J]₀ à une tranche d'épaisseur Δx₀ s'exprime par :

$$H_0 = Q \Omega \sigma(E_0) n \frac{\Delta t}{[J]_0 \cos \theta_1}$$

Q : représente le nombre total de particules incidentes

Ω : l'angle solide

σ(E₀) : La section efficace (recul ou diffusion) différentielle à l'énergie E₀ et pour l'élément considéré.

Δt : pente de conversion en ps/canal.

n : nombre d'atomes de l'élément considéré par μg de matériau.

θ₁ : définit précédemment.

[J]₀ : donné par la relation [10] (chapitre I, II-2-c)

La première comparaison effectuée concerne le silicium massif et les résultats sont montrés sur la figure 35. Ce premier test est intéressant puisqu'il met en jeu pour un même élément deux particules différentes : il montre un écart notable dans le rapport des amplitudes maximales de profils de silicium de recul et d'argon diffusés sur silicium, avec une déviation marquée du profil de l'argon diffusé sur le silicium en fonction de la profondeur. Le principal paramètre que nous avons incriminé dans cette divergence est le pouvoir d'arrêt des particules respectives, pris dans ces calculs à partir des relations données par ZIEGLER⁽⁴⁸⁾ pour passer des pouvoirs d'arrêt des protons à celui des ions lourds. Deux déviations sont susceptibles d'expliquer les écarts constatés, une déviation sur le seul pouvoir d'arrêt d'un des deux ions ou une déviation symétrique des pouvoirs d'arrêt des deux ions. Le résultat de cette deuxième procédure (-10 % sur le pouvoir d'arrêt des Ar, + 10 % sur celui des Si) présente le meilleur ajustement au spectre expérimental. Il est cependant équivalent à celui donné par un écart de - 20 % sur le seul pouvoir d'arrêt des ions argon. Nous avons vérifié par ailleurs que la détection en coïncidence avec un seuil bas sur le spectre en énergie n'avait aucun effet sur cette variation.

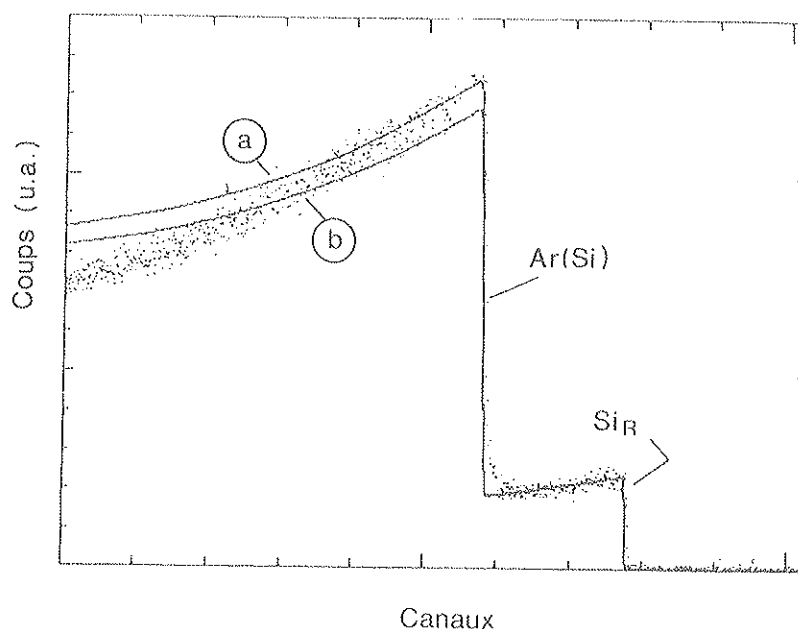


Figure 35 : Reconstitution théorique du spectre en temps de vol de Si bombardé par des ions

Ar 16 MeV.

En pointillés spectre expérimental

a) Reconstitution avec $S_{Ar} - 10\%$, $S_{Si} + 10\%$

b) Reconstitution avec pouvoirs d'arrêt de ZIEGLER

Dans une deuxième étape nous avons poursuivi ces tests avec le cas d'un composé SiO_2 dans lequel intervient le pouvoir d'arrêt de l'oxygène à l'état solide tel que l'a défini empiriquement ZIEGLER et al⁽⁹⁾ dans le cas de particules alpha. Ici la procédure implique de déduire le pouvoir d'arrêt des protons par les relations mentionnées précédemment⁽⁴⁸⁾ et d'en déterminer le pouvoir d'arrêt dans O à l'état solide pour l'ion lourd. Dans ce cas le meilleur ajustement au spectre expérimental représenté sur la figure 36 implique une déviation de -14 % pour Ar dans O solide et de +14 % pour Si dans O à l'état solide, de +5 % des ions O dans Si et de +5 % dans O à l'état solide.

On notera que le spectre reconstitué ne s'ajuste correctement que sur le pic d'oxygène pris comme référence de la coupure en énergie correspondant à une coupure dans le temps de vol. L'écart croissant constaté sur les pics de Si_R et Ar diffusés sur Si n'est dû qu'au défaut de hauteur d'impulsion tel qu'on l'a décrit à la fin du paragraphe précédent. L'énergie enregistrée par le détecteur est d'autant plus inférieure à l'énergie réelle de l'ion détecté que sa masse est importante, d'où le décalage constaté sur les fronts de descente des pics correspondant au silicium de recul et à l'argon diffusé sur le silicium. Bien évidemment on peut aussi dans cet exemple mettre en cause l'application de la loi de BRAGG pour de tels ions et la validité de la correction empirique d'état solide pour les particules alpha appliquée aux ions lourds. Il demeure que de telles corrections sont aussi nécessaires pour des ions plus lourds tels que dans le cas de VO_2 et NbO_2 . Pour VO_2 illustré sur la figure 37 le meilleur ajustement est obtenu avec une déviation de - 10 % sur le pouvoir d'arrêt des ions Ar dans V, de +10 % des ions V dans V et de +10 % dans O à l'état solide et de +14 % des ions O dans V. Les corrections sont du même ordre dans le cas de NbO_2 . Nous avons vu au paragraphe précédent que l'efficacité ne paraissait pas devoir être mise en cause dans les écarts constatés. Il faut cependant noter qu'une augmentation du seuil du DFC peut conduire à des écarts significativement plus importants que ceux que nous avons constatés ici et d'autant plus importants que l'efficacité de détection des ions légers sera abaissée. Nous n'avons pas été en mesure au cours de ce travail d'estimer cette variation d'efficacité suivant la masse, l'énergie de l'ion et le seuil du DFC mais ces résultats préliminaires incitent à une certaine prudence dans l'ajustement des seuils et une étude plus détaillée de cet effet du seuil apparaît nécessaire. Dans tous les cas la reconstitution des spectres à partir d'éléments de stoechiométrie connue constitue une sécurité importante dans la validation des résultats quantitatifs.

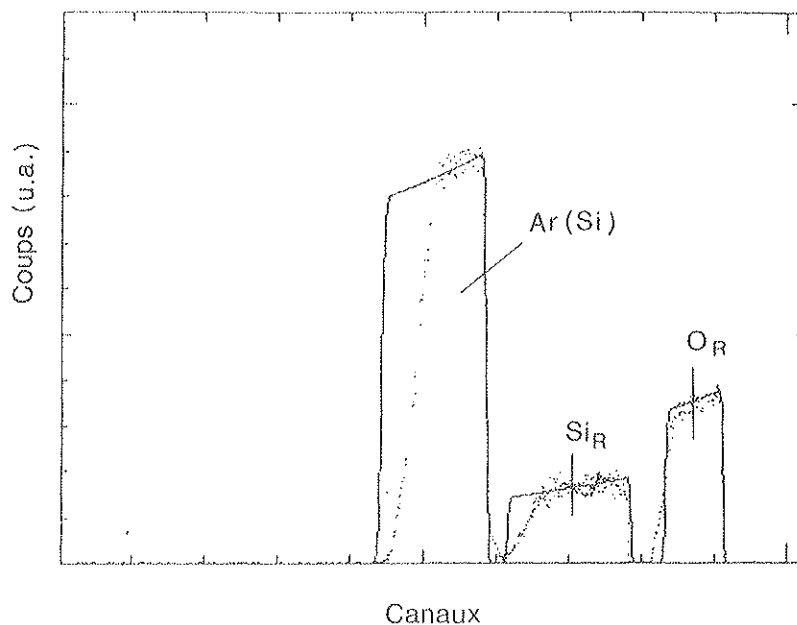


Figure 36 : Reconstitution théorique du spectre en temps de vol de SiO_2 bombardé par des ions Ar de 16 MeV, après correction des pouvoirs d'arrêt comme indiqué dans le texte. Seuil en énergie au niveau du carbone de surface.

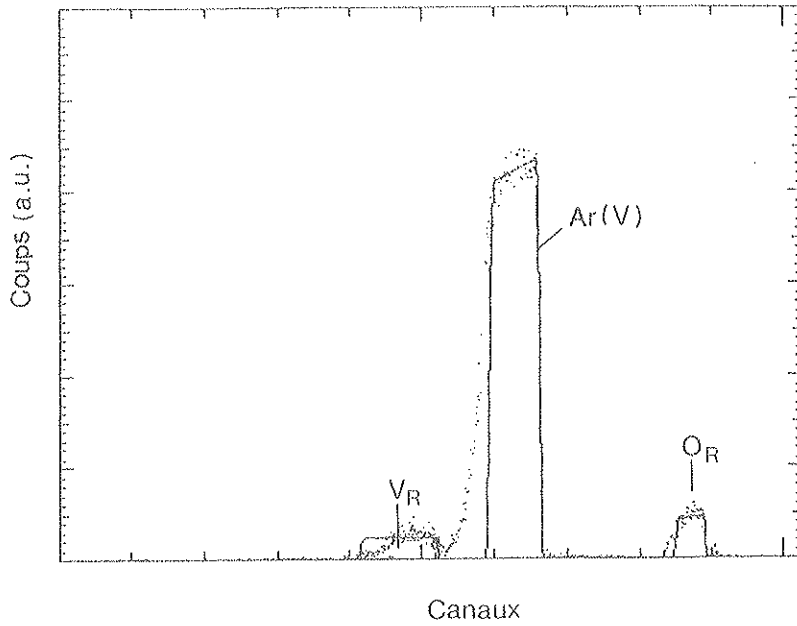


Figure 37

Reconstitution théorique du spectre en temps de vol de $\text{VO}_{1.8}$ bombardé par des ions Ar de 16 MeV après correction des pouvoirs d'arrêt (voir texte).

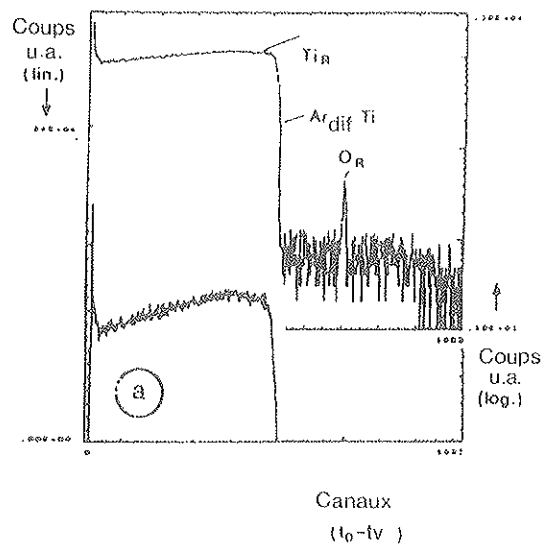
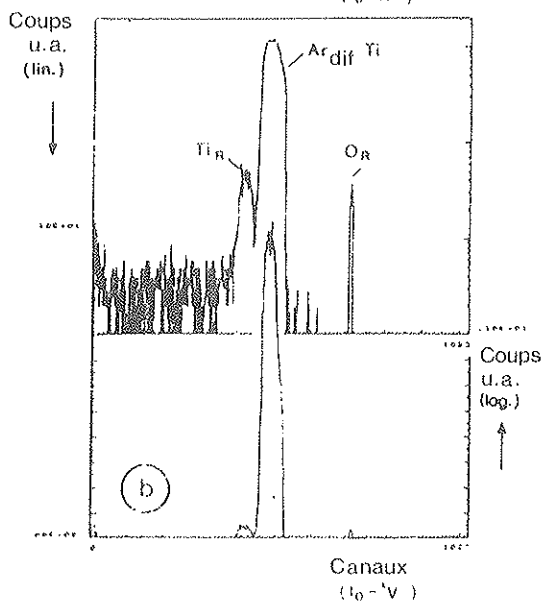


Figure 38

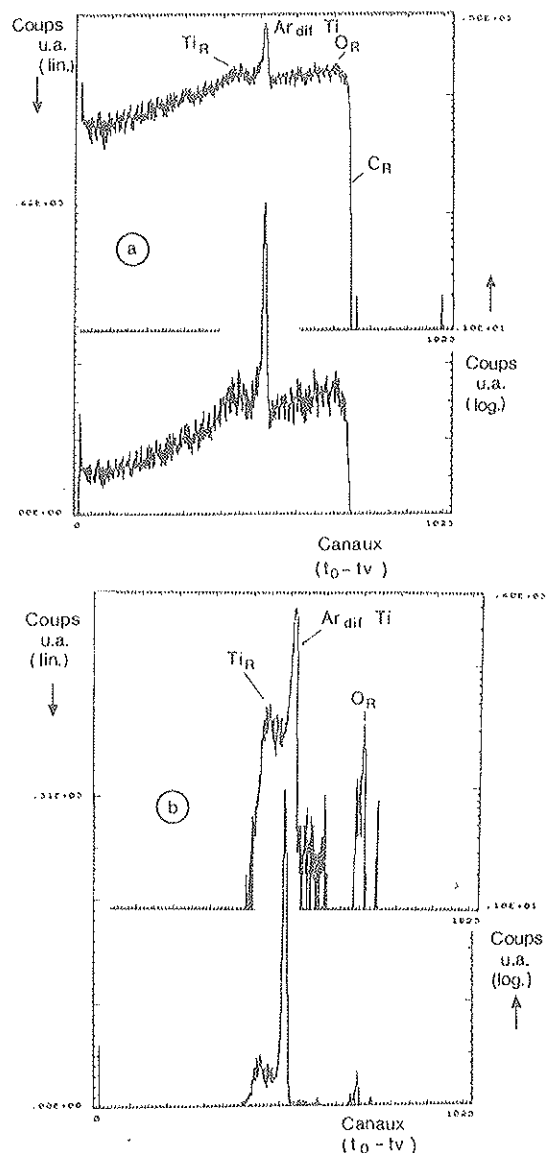
Spectre en temps de vol obtenu à partir d'une cible de titane bombardée par des ions Ar de 16 MeV.



- a) Spectre direct
- b) Spectre discriminé en énergie : seuil bas à l'énergie du carbone de surface.

II - 3 Performances obtenues par discrimination en énergie

Nous avons déjà illustré (figures 28 et 30) dans le chapitre I (II-2) l'apport de la discrimination en énergie pour la diminution du bruit de fond sur lequel poussent les pics d'oxygène et carbone dans le cas d'une cible de silicium. Un résultat identique est obtenu pour une matrice plus lourde comme le titane tel qu'il apparaît sur la figure 38 après ajustement du seuil en énergie juste au-dessus de l'apparition du carbone. Dans le cas du silicium les contaminations détectées sont respectivement de 1.2 nm d'équivalent oxyde et de 1.1 nm de carbone et la limite de détection (donnée par la relation [3] paragraphe II, chapitre III, première partie) pour ces deux éléments passe respectivement de 2×10^{14} at/cm² et 3×10^{14} at/cm² à environ 3×10^{13} at/cm² soit un ordre de grandeur d'amélioration. Pour le titane où seul le pic d'oxygène est apparent la couche de TiO₂ est plus épaisse (6.5 nm) et la limite de détection passe de 7×10^{14} at/cm² à 1.2×10^{14} at/cm². Ces valeurs sont cohérentes avec un bruit de fond plus élevé dans ce dernier cas du à un rendement plus élevé de la matrice en particules de basse énergie. Bien entendu ces limites de détection, calculées ici pour une dose moyenne de 10 μ c particules peuvent être améliorées pour des doses plus élevées. Nous avons cependant limité ce paramètre pour éviter des effets parasites d'évolution sous faisceau que nous discuterons à la fin de ce chapitre.



Les cas défavorables d'éléments lourds sur un substrat plus léger sont aisément solvables par la discrimination en énergie, comme le cas d'école RBS du dépôt sur substrat de carbone illustré figure 39 où la contribution de l'oxygène indétectable en temps de vol non discriminé apparaît sans ambiguïté avec un seuil en énergie ajusté à l'énergie maximale du carbone de recul.

Figure 39

Spectre en temps de vol obtenu à partir d'une couche mince de TiO₂ déposée sur carbone, bombardée par des ions Ar de 16 MeV.

- a) Spectre direct
- b) Spectre discriminé en énergie : seuil bas à l'énergie maximale du carbone.

Un autre cas qualitativement plus compliqué est l'analyse des contaminants superficiels de couches minces de tantale déposées sur un substrat de silicium. Comme l'illustre la figure 40a on a là aussi une réduction de sensibilité avec le bruit de fond mais aussi une difficulté supplémentaire à déterminer les quantités d'oxygène et de carbone. Si on utilise la hauteur ou l'aire sous le pic du tantale, une superposition totale ou partielle avec le silicium du substrat peut intervenir. On procède alors en deux étapes : 1) discrimination en énergie par ajustement du seuil de façon à avoir la contribution du carbone (fig. 40b), 2) ajustement du seuil à l'énergie de surface du silicium pour obtenir la contribution "propre" des pics de tantale (fig. 41). Le résultat de cette procédure peut être apprécié pour des couches de différentes épaisseurs (4,8,15 et 30 nm), ainsi qu'il est montré sur la figure 41 (a,b,c et d). On notera que même pour la couche la plus mince il apparaît possible de séparer les contributions de surface et de l'interface avec le silicium. Autre fait marquant de ces résultats l'évolution de la distribution en oxygène suivant l'épaisseur de la couche, avec en particulier la disparition progressive de l'oxygène à l'interface quand l'épaisseur de la couche augmente. Dans l'exemple de la figure 40 la limite de détection est relativement élevée ($3 \cdot 10^{15}$ at/cm²) en l'absence de discrimination en énergie pour se réduire à $3,3 \cdot 10^{14}$ at/cm² quand elle est appliquée. Ces valeurs de limites de détection n'apparaissent pas directement corrélables aux résultats obtenus pour le silicium et le titane et l'interprétation que nous avons donnée dans le chapitre précédent semble insuffisante pour expliquer quantitativement le phénomène de production du bruit de fond.

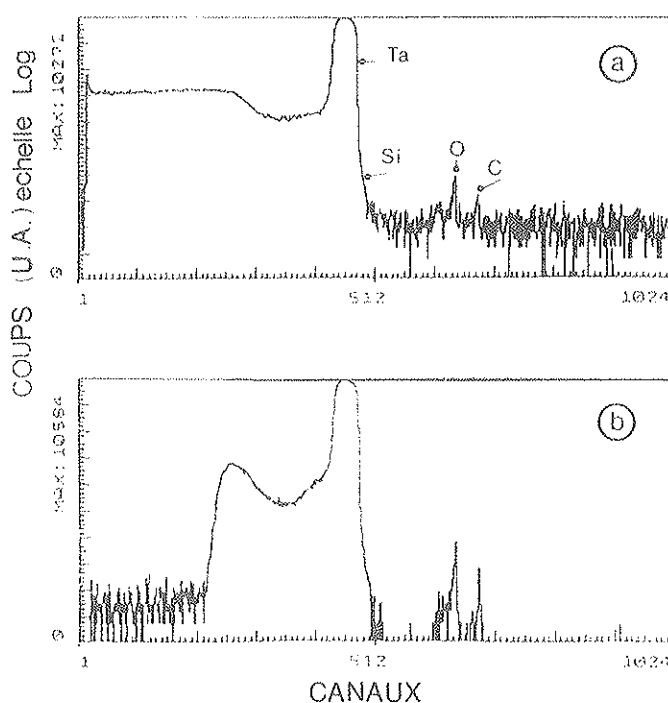


Figure 40 : Spectre en temps de vol obtenu à partir d'une couche de Ta (30 nm) déposée sur Si, bombardée par des ions Ar de 16 MeV.

- a) Spectre direct
- b) Spectre discriminé en énergie : seuil bas inférieur à l'énergie du carbone de surface.

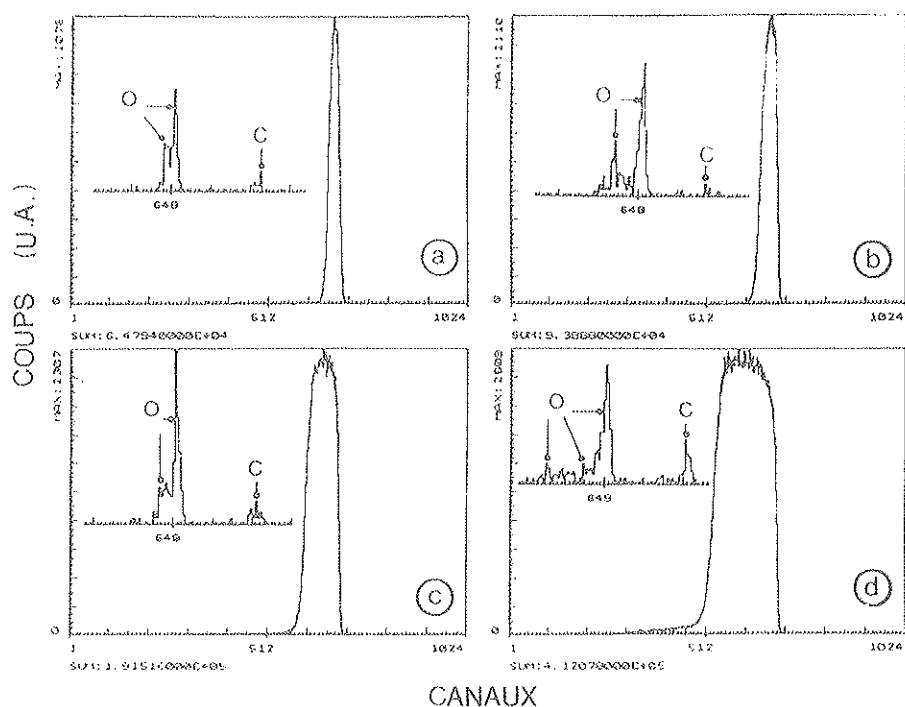


Figure 41 : Spectre en temps de vol de différentes couches de Ta. Spectres discriminés en énergie avec seuil bas à l'énergie du silicium de recul.
a) 4 nm b) 8 nm c) 15 nm d) 30 nm
Les distributions en oxygène et carbone sont insérées (déduites de la procédure indiquée figure 40. Faisceau incident Ar de 16 MeV.

Ainsi qu'on l'a vu au chapitre (II-3) un choix judicieux de fenêtres en énergie peut permettre d'optimiser les profondeurs analysables pour les éléments légers voisins tels que C, N et O, l'exemple choisi étant une couche mince amorphe (a) Si:H:N déposée sur le silicium. La figure 42a montre le spectre obtenu pour une telle cible dans lequel le profil d'hydrogène peut être montré. Ceci est réalisé avec un seuil bas en énergie juste au dessus du bruit de fond du détecteur et pour un ajustement minimal du seuil des DFC. Par référence au palier de silicium de recul la concentration d'hydrogène ainsi déterminée est de 0.74 % au lieu des 40 % déterminés par réaction nucléaire $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha \gamma)$ (49). Une efficacité si faible pour les protons (environ 2 %) est cependant compatible avec la valeur rapportée par GROLEAU et al (39) de 30 % mais dans le cas d'une association feuille-DBS. En ce qui concerne l'azote la valeur déterminée est de 38 % ce qui est en accord avec la valeur de 40 % déterminée par RBS sur substrat de carbone.

Au cours de cette analyse une efficacité globale de 90 % avait été obtenue par référence au nombre de coups enregistrés par DBS. Comme dans les exemples précédents la figure 42b illustre la possibilité de dosage de l'oxygène superficiel après ajustement du seuil bas à la limite de détection de l'azote.

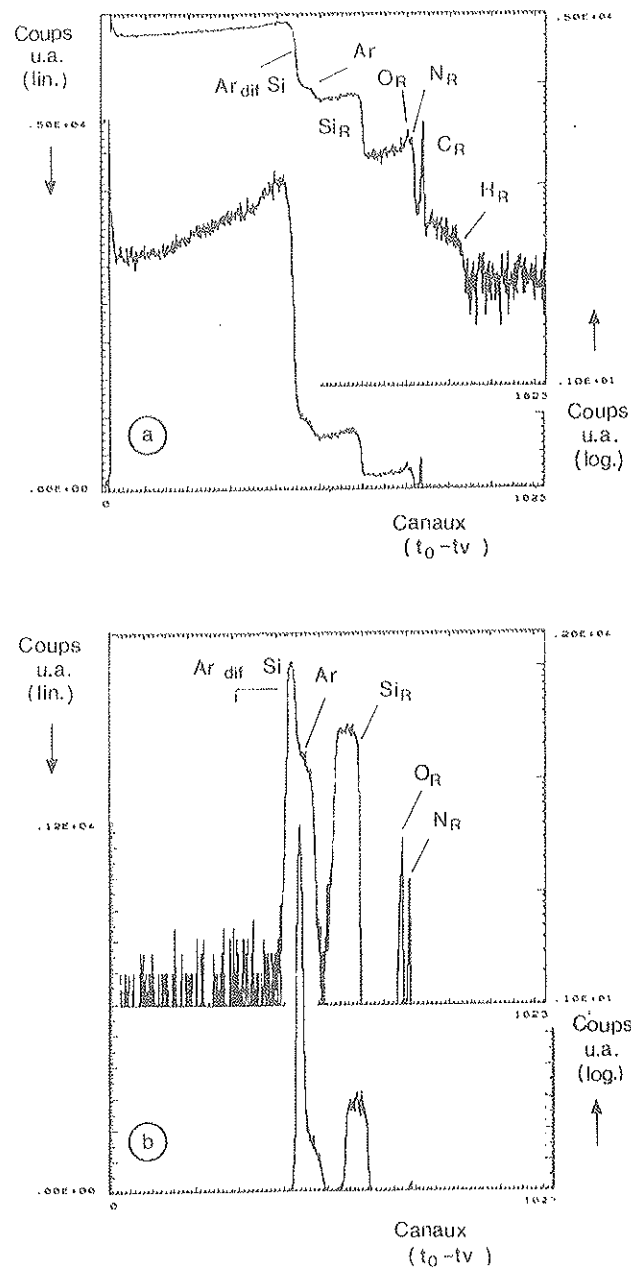


Figure 42 : Spectre en temps de vol d'une couche (a) $\text{Si H}_{0.4} \text{N}_{0.4}$ déposée sur un substrat de silicium. Ion incident Ar de 16 MeV

- a) Seuil en énergie au dessus du bruit électronique
- b) Seuil en énergie à l'énergie maximale de l'azote de recul.

Le choix de fenêtres en énergie pourrait permettre en théorie de solutionner des cas autres que la seule séparation des éléments légers. Une limitation importante provient cependant de la résolution des DBS, résolution fortement dégradée avec la masse et l'énergie de l'ion. Nous donnons ici un exemple non concluant (dans l'état actuel de la technologie des détecteurs) de tentative de dosage de silicium implanté dans GaAs. Nous ne représenterons pas ici le diagramme énergie (temps de vol)- profondeur en précisant que l'interférence vient ici du couple Ar_{dif} GaAs avec Si_R . L'établissement d'un seuil haut permet d'étendre la profondeur analysable de Si_R et de progressivement "enfoncer" une fenêtre de Si_R dans le spectre Ar_{dif} GaAs. Malheureusement comme l'illustre la figure 43b à partir d'un spectre de GaAs non implanté on n'a pas une coupure assez nette et un certain nombre de particules de temps de vol inférieur à la limite fixée sont détectées. Ces particules d'énergie supérieure au seuil du monocanal sont enregistrées par le DBS comme d'énergie inférieure et sont donc comptées. Dans l'exemple de la

figure 43 correspondant à une implantation de 4×10^{16} at de Si/cm², le fond parasite ainsi enregistré (fig 43b) fixe une limite de détection insuffisante de 2×10^{15} at/cm² dans la plage analysable (85-190 nm) délimitée par la fenêtre.

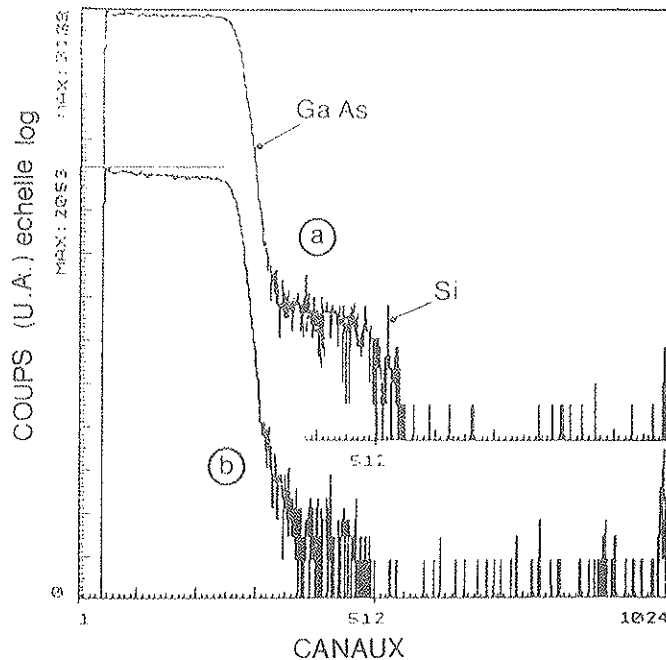


Figure 43 : a) Spectre en temps de vol d'une cible GaAs implanté Si à 100 KeV (4×10^{16} at/cm²). Discrimination en énergie de façon à définir une fenêtre de 85 à 190 nm.

b) Spectre en temps de vol, cible de GaAs non implantée, mêmes conditions que a).

II - 4 Limitation actuelles et perspectives

Dans l'état actuel de notre dispositif expérimental comme pour celui de GROLEAU et al⁽³⁹⁾ des irradiations successives sont nécessaires pour optimiser l'épaisseur analysable de chaque élément à profiler. Nous nous sommes assurés en premier lieu de l'évolution possible en fonction de la dose reçue des teneurs en surface d'éléments comme l'oxygène. En ce qui concerne le silicium, le titane ou le tantale aucune déviation à la linéarité en fonction de la dose reçue n'a été constatée. D'autres matériaux apparaissent plus sensibles à l'accumulation de doses pourtant modestes (quelques dizaines de μC) comme les couches minces amorphes de NiO_2 et VO_2 déposées sur carbone. Pour éviter dans tous les cas la possibilité de dommages induits par de trop fortes doses, en particulier à cause de la pulvérisation électronique, notre système peut être amélioré par un système d'acquisition multiparamétrique. Le stockage de l'information énergie temps de vol correspondant à chaque événement et la reconstitution par programme du spectre de masse résultant (déjà utilisé par le groupe canadien) devrait permettre une seule irradiation, la reconstitution des profils élémentaires s'effectuant toujours par programme après irradiation. Il demeure qu'une étude plus détaillée des processus de pulvérisation électronique devrait être entreprise en particulier pour les surfaces de nature isolante.

Deux améliorations peuvent être envisagées en ce qui concerne le système de détection lui-même : une base de vol éventuellement plus longue pour améliorer la résolution en masse ou en profondeur et surtout l'emploi de détecteurs solides à meilleure résolution en énergie. En ce qui concerne les DBS le simple refroidissement à une température voisine de celle de l'azote liquide pourrait constituer une amélioration significative. Il n'est pas exclu d'autre part que de nouveaux détecteurs puissent apparaître basés sur le principe des bolomètres (détecteurs électroniques dispersifs en énergie) comme présenté récemment par ANDERSEN⁽⁵⁰⁾.

Enfin d'autres applications apparaissent ouvertes à ce type de détection en particulier pour ce qui concerne les réactions nucléaires conduisant à l'émission de particules et de gamma prompts (ρ , α , γ) ou (d , α , γ) l'énergie typique des noyaux de recul étant du domaine du MeV, des bases de vol plus courtes pourraient être utilisées et des résolutions comparables à celles présentées ici obtenues. Dans cette détection le gamma émis pourrait servir de "start", l'autre prise de temps demeurant la feuille émettrice d'électrons. Dans cette optique la mauvaise efficacité des particules légères émises ou diffusées deviendrait un avantage (discrimination par le seuil des DFC). Même si cette technique n'est pas aussi versatile que la détection des noyaux de recul (chaque élément est analysé pour des conditions expérimentales spécifiques) l'irradiation par des particules légères serait bien moins susceptible de créer des dégâts d'irradiation que les ions lourds. Ceci pourrait constituer une "jouvence" d'analyse par réactions nucléaires à basse énergie.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons tiré parti de deux aspects de la diffusion élastique : rétrodiffusion alpha RUTHERFORD et non RUTHERFORD pour l'étude de la stoechiométrie de couches minces complexes et production de noyaux de recul sous bombardement d'ions argon énergétiques (16-20 MeV) pour l'analyse de surface d'éléments légers comme oxygène, azote et carbone.

La première partie traite des conditions d'analyse de couches $Ti_{(1-x)}Nb_xO_2$ et $Ti_{(1-x)}V_xO_2$ pour l'obtention de concentrations relatives aussi précises que possibles. Dans le deuxième cas qui est le plus défavorable, trois énergies sont la plupart du temps nécessaires à cette détermination : 2.3 MeV pour le rapport O/M avec la précision RUTHERFORD, 3.8 MeV si interférence M-Ar (contaminant des couches), 7.6 MeV pour la séparation Ti-V. Les gammes optimales pour ces conditions sont prédites par des programmes de reconstitution de spectres. Les précisions sur les mesures dépendent des concentrations relatives et de l'épaisseur des couches. Dans le cas le plus favorable la concentration d'oxygène et le rapport des métaux peuvent être connus à mieux de 5 %. Les cas les plus défavorables pour le rapport des métaux sont ceux où la concentration du titane est faible.

L'étude de la composition des couches en fonction des paramètres de dépôt peut se résumer ainsi : dans les meilleures conditions opératoires. (vide résiduel, prépulvérisation) le rapport O/M peut être ajusté à 2 ± 0.1 sur toute la gamme de concentration cible entre TiO_2 et NbO_2 . Par contre l'évolution du rapport Nb/(Nb + Ti) n'est identique à celui de la cible que pour des concentrations en excès de niobium. Des résultats comparables sont obtenus pour les alliages TiO_2, VO_2 mais avec une reproductibilité moindre (perte d'oxygène critique pour VO_2 en particulier). Une alternative plus intéressante semble être l'utilisation d'un mélange ternaire TiO_2, VO_2, V_2O_5 .

En ce qui concerne la méthode d'analyse par détection en temps de vol des noyaux de recul sous bombardement d'ions lourds, nous justifions le choix de nos paramètres expérimentaux à partir d'une étude détaillée de leur influence sur les performances du système. Nous montrons en particulier que la dispersion angulaire en temps de vol due à la géométrie de détection (taille du faisceau finie, ouverture angulaire) est un facteur limitatif de la résolution en masse et de la résolution en profondeur. Ces performances demeurent remarquables pour nos conditions expérimentales puisque ce dernier paramètre varie typiquement de 2 à 5 nm pour oxygène et carbone suivant qu'on s'adresse à une matrice de Z moyen (Si) ou élevé (Ta). Ce facteur peut d'ailleurs être amélioré si l'on augmente la base de temps actuellement de 1m. La résolution en masse n'est pas un problème jusqu'à la masse 19 (où commencent les interférences avec les diffusés) et une discrimination en énergie des particules ayant des temps de vol identiques permet d'optimiser les épaisseurs analysables. Présents simultanément dans un échantillon, C, O et N peuvent être analysés sans interférences sur des profondeurs de l'ordre de 70 nm. Cette discrimination en énergie a aussi pour effet d'abaisser les limites de détection par réduction du bruit de fond atteignant 10^{13} at/cm² dans les cas les plus favorables. Si la méthode est parfaitement adaptée à l'analyse des éléments légers, des problèmes d'efficacité la rendent moins performante pour les isotopes de l'hydrogène. A l'inverse l'analyse d'élément de Z moyen dans des matrices de Z plus élevé est théoriquement envisageable par un choix judicieux des fenêtres énergétiques. La limitation vient alors de la mauvaise résolution en énergie, des détecteurs solides (cas de Si implanté dans AsGa). D'autre part, même si on a pu montrer que ni l'oxygène ni le carbone n'évoluaient en fonction de la dose pour des échantillons métalliques ou semiconducteurs, l'accumulation des doses peut être préjudiciable à certains matériaux. Une acquisition simultanée des paramètres temps et énergie et une reconstitution "off-line" des spectres avec les fenêtres en énergie désirées constituerait une amélioration importante.

BIBLIOGRAPHIE

-
- [1] T.N KENNEDY, J.D MACKENZIE
J. of Non Crist. Solids, 1 (1969) 326.
 - [2] K. SAKATA
J. Phys. Soc Japan, 26 (1969) 1067.
 - [3] J. GAUTRON, P. LEMASSON, B. POUMELLE, J.F MARUCCO
Sol. Energ. Mat, 9B (1983).
 - [4] J.M. GALLEGO, C.B THOMAS
Thin Solid Films, 9B (1982) 11.
 - [5] D. RAMDANE
Thèse Spécialité 3^e cycle, Univ Lyon 1, (1983)
 - [6] J.P THOMAS, M. FALLAVIER, J.M MACKOWSKI, C. PIJOLAT, J. TOUSSET, M. WEHR
J. Radioanal. Chem, 55 (1980) 427.
 - [7] A.R URMANOV, F.G. NESHOV, A.A. PUZANOV and V.P. SHUBIN
Ras. Eff. 33 (1977).
 - [8] A. WEBER, H. MOMMSEN, W. SARTER and A. WELLER
Nuc. Inst. and Meth, 198 (1982) 527.
 - [9] J.F. ZIEGLER
"Helium stopping powers and ranges in all elements", Vol.4 eds Pergamon Press, N.Y (1977)
 - [10] S.S ESKILDSEN
Report on a stopping-power expression with useful characteristics for ion beam analysis, University of Aarhus (1983)
 - [11] R.C. HAIGHT and H.K VONACH
Nucl. Inst. and Meth in Physics Research, B1 (1984) 9.
 - [12] J.R. CAMERON
Phys. Rev, 90 (1953) 839.
 - [13] R.D. EVANS
The Atomic Nucleus McGraw-Hill, N.Y (1955)
 - [14] J. L'ECUYER, J.A. DAVIES and N. MATSUNAMI
Nucl. Inst. and Meth, 160 (1979) 337.
 - [15] H.H. ANDERSEN, F. BESENBACHER, P. LOFTAGER and W. MÖLLER
Phys. Rev., A 21 (1980) 1891.
 - [16] J. LINDHARD, V. NIELSEN and M. SCHARFF
KG. Dan. Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd, 36 (1968) 10
 - [17] L. JEANNEROT
Thèse Spécialité 3^e cycle, Univ-Lyon 1 (1980)
 - [18] E. HEINICKE, J.M. HELLEBOID, A. WEBER
Nucl. Inst. and Meth, 124 (1975) 301.
 - [19] M. FERRARI
Workshop on the Technology of Small Mv Accelerators
Strasbourg, 4-5 July (1985).
 - [20] M. FALLAVIER
Thèse Doct. es-Sci. Phys., Univ-Lyon 1 (1980)

- [21] A. WEBER and H. MOMMSEN
Nucl. Inst. Meth., 204 (1983) 551.
- [22] A. WEBER, Q. FAZLY and H. MOMMSEN
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., 134 (1984) 79.
- [23] C.E.A.
"Statistique appliquée à l'exploitation des mesures"
Masson, Paris (1978).
- [24] L.J. MAISSEL and R. GLANG, eds
Handbook of thin film Technology
Mc Graw Hill book Company (1970)
- [25] J. L'ECUYER, C. BRASSARD, C. CARDINAL, B. TERREAU LT
Nucl. Inst. Meth., 149 (1978) 271
- [26] C. BRASSARD, R. GROLEAU, J. L'ECUYER, J.P. MARTIN, J.F. CURRIE,
P. DEPELSENAIRE, M. WERTHEIMER and A. YELON
J. de Physique, 42, C 4 (1981) 795.
- [27] C. MOREAU, E.J. KNYSTAUTAS, R.S. TIMSIT and R. GROLEAU
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., 218 (1983) 111.
- [28] C. NÖLSCHER, K. BRENNER, R. KNAUF and W. SCHMIDT
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., 218 (1983) 116.
- [29] P.M. READ and H.E. BISHOP
7th Int. Conf. on Ion beam analysis
Berlin (F.R.G), 7-12 July (1985).
- [30] B.L. DOYLE and P.S. PEERCY
Appl. Phys. Lett., 34 (11), (1979) 811.
- [31] C.J. SOFIELD, L.B. BRIDWELL and C.J. WRIGHT
Nucl. Inst. Meth., 191 (1981) 379.
- [32] L.S. WIELUNSKI, R.E. BENENSON and W.A. LANFORD
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., 218 (1983) 120.
- [33] D.C. INGRAM, A.W. MAC CORMICK, P.P. PRONKO, J.D. CARLSON and J.A. WOOLLAM
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., B6 (1985) 430
- [34] S. NAGATA, S. YAMAGUCHI, Y. FUJINO, Y. HORI, N. SUGIYAMA and K. KAMADA
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., B6 (1985) 533.
- [35] G. ROSS and B. TERREAU LT
J. Appl. Phys., 51 (1980) 1259.
- [36] G.G. ROSS, B. TERREAU LT, G. GOBEIL, G. ABEL, C. BOUCHER and C. VEILLEUX
6th Int. Conf. on plasma-surface interactions in controlled fusion devices,
Nagoya, Japan, May 14-18 1984.
- [37] C.R. GOSSETT
7th Int. Conf. on Ion beam analysis, Berlin (FRG), 7-12 July (1985).
- [38] J.P. THOMAS, M. FALLAVIER, D. RAMDANE, N. CHEVARIER and A. CHEVARIER
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., 218 (1983) 125.
- [39] R. GROLEAU, S.C. GUJRATHI and J.P. MARTIN
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., 218 (1983) 11.
- [40] M. AUDIER, J.C. DELMOTIE et J.P. BOUTOT
Revue de Physique appliquée, 13 (1978) 188.

- [41] G. D'ERASMO, V. PATICCHIO and A. PANTALEO
Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res., A 234 (1985) 91.
- [42] A.M. ZEBELMAN, W.G. MEYER, K. HALBACH, A.M. POSKANZER, R.G. SEXTRO, G. GABOR
and D.A. LANDIS
Nucl. Inst. Meth., 141 (1977) 439.
- [43] E.J. STERNGLASS
Phys. Rev., 108 (1957) 1.
- [44] H.G. CLERC, H.J. GEHRHARDT, L. RICHTER and K.H. SCHMIDT
Nucl. Inst. Meth., 113 (1973) 325.
- [45] H. SEILER
Z. Angew. Phys., 22 (1967) 249.
- [46] J.B. MOULTON, J.E. STEPHENSON, R.P. SCHMITT, G.J. WOZNIAK
Nucl. Inst. Meth., 157 (1978) 325.
- [47] A. CHEVARIER, N. CHEVARIER and S. CHIODELLI
Nucl. Inst. Meth., 189 (1981) 525.
- [48] J.F. ZIEGLER, ed
"Stopping cross-section for energetic ions all elements"
Vol 5. Pergamon Press (1980)
- [49] R. MEAUDRE, J. TARDY, J.M. MACKOWSKI, J.P. THOMAS
Poly-micro-crystalline and amorphous semiconductors. 701, M.R.S - 1984
Editions de Physique, Paris (1984)
- [50] H.H. ANDERSEN
7th Int. Conf. ion beam analysis, Berlin, 1985
to appear in Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res. (1986)

ANNEXE I

CONDITIONS OPERATOIRES D'OBTENTION ET PRINCIPAUX RESULTATS D'ANALYSE

DES ECHANTILLONS D'OXYDES MIXTES ETUDIES AU COURS DE CE TRAVAIL

Série PROTO : distance cible-substrat 27 mm ; diamètre cible 64 mm.

Echantillons	Conditions de préparation						Résultats de l'analyse chimique			
	Prépulv.		(3)	Pulvérisation			O	M	Ar	e
	(1)	(2)		(4)	(5)	(6)	M + Ti	M + Ti	M + Ti	e
PROT01 TiO ₂ : 90% ; VO ₂ : 10%	100	10	$\begin{smallmatrix} 4.10^{-6} \\ + 6.10^{-3} \end{smallmatrix}$	180	1400	120	$\begin{smallmatrix} 2.10 \\ 6\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.28 \\ 7\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.02 \\ 70\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 87 \\ 6\% \end{smallmatrix}$
PROT04 TiO ₂ : 10% ; VO ₂ : 90%	100	12	$\begin{smallmatrix} 5.10^{-6} \\ + 6.10^{-3} \end{smallmatrix}$	175	1700	120	$\begin{smallmatrix} 2.09 \\ 4\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.93 \\ 3\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.02 \\ 70\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 180 \\ 6\% \end{smallmatrix}$
PROT05 TiO ₂ : 10% ; VO ₂ : 90%	100	15	$\begin{smallmatrix} 4.10^{-6} \\ + 6.10^{-3} \end{smallmatrix}$	180	1500	360	*	$\begin{smallmatrix} 0.90 \\ 3\% \end{smallmatrix}$	*	$\begin{smallmatrix} 395 \\ 6\% \end{smallmatrix}$
PROT06 TiO ₂ : 70% ; NbO ₂ : 30%	100	30	$\begin{smallmatrix} 3.10^{-6} \\ + 6.10^{-3} \end{smallmatrix}$	180	1500	127	$\begin{smallmatrix} 2.40 \\ 6\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.74 \\ 2\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.08 \\ 8\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 74 \\ 6\% \end{smallmatrix}$
PROT07 TiO ₂ : 70% ; NbO ₂ : 30%	100	10	$\begin{smallmatrix} 4.10^{-6} \\ + 6.10^{-3} \end{smallmatrix}$	180	1650	360	$\begin{smallmatrix} 2.10 \\ 5\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.64 \\ 4\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.15 \\ 10\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 300 \\ 6\% \end{smallmatrix}$
PROT08 TiO ₂ : 10% ; NbO ₂ : 90%	100	10	$\begin{smallmatrix} 3.10^{-6} \\ + 6.10^{-3} \end{smallmatrix}$	180	1450	127	$\begin{smallmatrix} 2.50 \\ 5\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.98 \\ 4\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.11 \\ 20\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 125 \\ 6\% \end{smallmatrix}$
PROT09 TiO ₂ : 10% ; NbO ₂ : 90%	100	10	$\begin{smallmatrix} 4.10^{-6} \\ + 6.10^{-3} \end{smallmatrix}$	180	1750	360	$\begin{smallmatrix} 2.50 \\ 5\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.93 \\ 10\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.10 \\ 20\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 490 \\ 7\% \end{smallmatrix}$
PROT010 TiO ₂ : 10% ; NbO ₂ : 90%	100	10	$\begin{smallmatrix} 4.10^{-6} \\ + 6.10^{-3} \end{smallmatrix}$	100	1400	120	$\begin{smallmatrix} 2.53 \\ 4\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.98 \\ 2\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.18 \\ 4\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 120 \\ 7\% \end{smallmatrix}$
PROT011 TiO ₂ : 70% ; NbO ₂ : 30%	100	15	$\begin{smallmatrix} 3.10^{-6} \\ + 6.10^{-3} \end{smallmatrix}$	100	1050	180	$\begin{smallmatrix} 2.50 \\ 4\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.73 \\ 2\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.11 \\ 10\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 59 \\ 6\% \end{smallmatrix}$
PROT012 TiO ₂ : 10% ; VO ₂ : 90%	100	10	$\begin{smallmatrix} 4.10^{-6} \\ + 6.10^{-3} \end{smallmatrix}$	100	1200	55	$\begin{smallmatrix} 2.30 \\ 5\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.94 \\ 10\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.02 \\ 20\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 35 \\ 8\% \end{smallmatrix}$
PROT013 TiO ₂ : 90% ; VO ₂ : 10%	100	10	$\begin{smallmatrix} 4.10^{-6} \\ + 6.10^{-3} \end{smallmatrix}$	100	1100	115	$\begin{smallmatrix} 2.24 \\ 5\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.32 \\ 10\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 0.05 \\ 40\% \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 35 \\ 8\% \end{smallmatrix}$

Prépulv. : Prépulvérisation ;

e : épaisseur de la cible en ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

(1) : Puissance de prépulvérisation (W).

(2) : Durée de prépulvérisation (mn).

(3) : Pression résiduelle et pression d'argon (en Torr).

(4) : Puissance de pulvérisation;

(5) : d.d.p entre les électrodes (V).

(6) : Durée de pulvérisation (mn).

* : Echantillon trop épais.

Séries PS et TS : distance cible-substrat 27 mm ; diamètre cible 64 mm.

Echantillons	Conditions de préparation						Résultats de l'analyse chimique			
	Prépulv.		(3)	Pulvérisation			O	M	Ar	e
	(1)	(2)		(4)	(5)	(6)	M + Ti	M + Ti	M + Ti	
PS4 TiO ₂ : 10% ; VO ₂ : 90%	200	15	$+4.10^{-6}$ $+6.10^{-3}$	200	2050	16	2.21 5%	0.31 10%	0.01	24 9%
PS9 TiO ₂ : 70% ; NbO ₂ : 30%	200	15	$+3.10^{-6}$ $+6.10^{-3}$	200	2000	15	2.23 6%	0.74 4%	0.01	62 6%
TS231 TiO ₂ : 90% ; VO ₂ : 10%	200	38	$+2.10^{-6}$ $+5.10^{-3}$	100	1150	48	2.11 5%	0.28 10%	0.01	23 7%
TS251 TiO ₂ : 50% ; VO ₂ : 50%	200	46	$+3.10^{-6}$ $+6.10^{-3}$	100	1150	40	2.19 5%	0.19 6%	0.01	10 10%
TS291 TiO ₂ : 70% ; NbO ₂ : 30%	100	28	$+2.10^{-6}$ $+5.10^{-3}$	100	1150	36	2.36 6%	0.74 4%	0.03 10%	46 8%
TS311 TiO ₂ : 90% ; NbO ₂ : 10%	100	40	$+9.10^{-6}$ $+5.10^{-3}$	100	1150	57	2.10 8%	0.14 8%	0.02 10%	18 7%
TS351 TiO ₂ : 50% ; VO ₂ : 50%	100	35	$+4.10^{-6}$ $+5.10^{-3}$	100	1200	38	2.04 5%	0.13 10%	0.01	12 7%

Prépulv. : Prépulvérisation ;

e : épaisseur de la cible en ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

(1) : Puissance de la prépulvérisation (W).

(2) : Durée de prépulvérisation (mn).

(3) : Pression résiduelle et pression d'argon (en Torr).

(4) : Puissance de pulvérisation (W).

(5) : d.d.p entre les électrodes (V).

(6) : durée de pulvérisation (mn).

Série QS : distance cible-substrat 39 mm ; diamètre cible 64 mm.

Echantillons	Conditions de préparation						Résultats de l'analyse chimique			
	Pulv.		(3)	Pulvérisation			O	M	Ar	e
	(1)	(2)		(4)	(5)	(6)	M + Ti	M + Ti	M + Ti	
QS31 TiO ₂ : 90% ; VO ₂ : 10%	100	62	$3 \cdot 10^{-6}$ $+ 6 \cdot 10^{-3}$	100	1100	62	0.29 9%	2.02 5%	<0.01	25 8%
QS41 TiO ₂ : 60% ; VO ₂ : 40%	200 100 150	20 35 10	$4 \cdot 10^{-6}$ $+ 6 \cdot 10^{-3}$	100	1200	74	0.58 7%	2.01 5%	<0.01	28 8%
QS51 TiO ₂ : 70% ; VO ₂ : 30%	200 150 100	35 20 23	$4 \cdot 10^{-6}$ $+ 6 \cdot 10^{-3}$	100	1150	62	0.34 8%	1.99 5%	<0.01	27 9%
QS61 TiO ₂ : 80% ; VO ₂ : 20%	200 150	10 5	$5 \cdot 10^{-6}$ $+ 5 \cdot 10^{-3}$	100	1200	60	0.31 8%	2.05 5%	<0.01	23 9%
QS71 TiO ₂ : 40% ; VO ₂ : 60%	200 150 100	20 5 20	$4 \cdot 10^{-6}$ $+ 5 \cdot 10^{-3}$	100	1300	92	0.48 7%	1.98 5%	0.02	46 8%
QS91 TiO ₂ : 70% ; NbO ₂ : 30%	250 150	20 40	$3 \cdot 10^{-6}$ $+ 6 \cdot 10^{-3}$	150	1600	60	0.55 4%	1.94 5%	<0.01	80 6%
QS101 TiO ₂ : 80% ; NbO ₂ : 20%	250 150	20 37	$5 \cdot 10^{-6}$ $+ 6 \cdot 10^{-3}$	150	1600	59	0.42 6%	2.10 6%	0.04 50%	58 6%
QS121 TiO ₂ : 40% ; NbO ₂ : 60%	250 150	30 20	$4 \cdot 10^{-6}$ $+ 6 \cdot 10^{-3}$	150	1600	54	0.59 3%	2.10 6%	0.03 40%	55 7%
QS131 TiO ₂ : 50% ; VO ₂ : 16.5% VO _{2.5} : 33.5%	300 150	35 30	$4 \cdot 10^{-6}$ $+ 7 \cdot 10^{-3}$	150	1600	60	0.50 7%	1.91 5%	0.01 80%	46 7%

Prépulv. : Prépulvérisation ;
e : épaisseur de la cible en ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

- (1) : Puissance de la prépulvérisation (W).
 (2) : Durée de prépulvérisation (mn).
 (3) : Pression résiduelle et pression d'argon (en Torr).
 (4) : Puissance de pulvérisation (W).
 (5) : d.d.p entre les électrodes (V).
 (6) : Durée de pulvérisation (mn).

Série CS : distance cible-substrat 39 mm ; diamètre cible 64 mm.

Echantillons	Conditions de préparation						Résultats de l'analyse chimique			
	Prépulv.		(3)	Prépulvérisation			O	M	Ar	e
	(1)	(2)		(4)	(5)	(6)	M + Ti	M + Ti	M + Ti	
CS42 TiO ₂ : 50% ; VO ₂ : 50%	100	154	4.10^{-6} $+ 5.10^{-3}$	100	1300	59	0.37 5%	2.01 8%	0.02 50%	25 8%
CS51 TiO ₂ : 50% ; VO ₂ : 10% VO _{2.5} : 40%	100	268	4.10^{-6} $+ 6.10^{-3}$	100	1200	62	0.30 8%	2.06 5%	0.02 50%	37 8%
CS61 CS62 TiO ₂ : 40% ; VO ₂ : 60%	140	265	4.10^{-6} $+ 6.10^{-3}$	150	1600	36	0.58 0.59 2%	2.15 2.13 6%	0.02 50%	38 33 8%
CS71 TiO ₂ : 70% ; NbO ₂ : 30%	150	303	3.10^{-6} $+ 6.10^{-3}$	150	1600	35	0.46 3%	2.00 5%	0.02 50%	39 8%
CS81 TiO ₂ : 50% ; VO ₂ : 33.5% VO _{2.5} : 16.5%	150	290	5.10^{-6} $+ 7.10^{-3}$	150	1600	50	0.46 7%	1.88 5%	0.02 50%	36 8%
CS91 TiO ₂ : 50% ; VO ₂ : 50%	150	270	3.10^{-6} $+ 6.10^{-3}$	150	1300	55	0.35 4%	2.01 5%	0.01 50%	30 8%

Prépulv. : Prépulvérisation ;
e : épaisseur de la cible en ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

- (1) : Puissance de la prépulvérisation (W).
 (2) : Durée de la prépulvérisation (mn).
 (3) : Pression résiduelle et pression d'argon (en Torr).
 (4) : Puissance de pulvérisation (W).
 (5) : d.d.p entre les électrodes (V).
 (6) : Durée de pulvérisation (mn).

Série SS : distance cible-substrat 39 mm ; diamètre cible 64 mm.

Echantillons	Conditions de préparation						Résultats de l'analyse chimique			
	Prépulv.		(3)	Pulvérisation			O	M	Ar	e
	(1)	(2)		(4)	(5)	(6)	M + Ti	M + Ti	M + Ti	
SS41 TiO ₂ : 80% ; NbO ₂ : 20%	150	390	4.10^{-6} $+ 6.10^{-3}$	140	1650	35	1.99 5%	0.33 3%	0.03 20%	81 6%
SS51 TiO ₂ : 40% ; NbO ₂ : 60%	150	332	4.10^{-6} $+ 6.10^{-3}$	150	1600	34	2.09 5%	0.60 3%	0.03 20%	78 6%
SS61 TiO ₂ : 20% ; NbO ₂ : 80%	150	338	3.10^{-6} $+ 6.10^{-3}$	150	1600	32	1.99 5%	0.83 3%	0.03 20%	85 6%
SS71 TiO ₂ : 60% ; NbO ₂ : 40%	150	275	4.10^{-6} $+ 6.10^{-3}$	150	1600	31	1.92 5%	0.53 3%	0.03 20%	81 6%
SS91 TiO ₂ : 80% ; VO ₂ : 20%	150	336	4.10^{-6} $+ 6.10^{-3}$	150	1500	40	1.95 5%	0.34 4%	0.03 20%	47 7%
SS101 TiO ₂ : 60% ; VO ₂ : 40%	150	315	3.10^{-6} $+ 6.10^{-3}$	150	1550	35	1.85 5%	0.55 3%	0.01 30%	40 7%
SS111 TiO ₂ : 40% ; VO ₂ : 60%	150	354	3.10^{-6} $+ 6.10^{-3}$	150	1550	35	1.85 5%	0.55 3%	0.01 30%	34 8%
SS121 TiO ₂ : 10% ; VO ₂ : 90%	150	310	3.10^{-6} $+ 6.10^{-3}$	150	1600	25	1.84 5%	0.91 5%	0.01 40%	35 7%
SS131 TiO ₂ : 50% ; VO ₂ : 16,3% VO _{2,5} : 33,7	150	260	3.10^{-6} $+ 6.10^{-3}$	150	1550	35	1.93 5%	0.53 4%	0.02 25%	40 7%
SS141 TiO ₂ : 50% ; VO ₂ : 10% VO _{2,5} : 40%	150	260	3.10^{-6} $+ 4.10^{-3}$	150	1500	40	1.98 5%	0.48 4%	0.02 25%	40 7%
SS151 TiO ₂ : 50% ; VO ₂ : 50%	150	345	3.10^{-6} $+ 6.10^{-3}$	150	1550	31	1.93 5%	0.44 3%	0.02 25%	38 7%
SS161 TiO ₂ : 50% ; VO _{2,5} : 50%	150	306	3.10^{-6} $+ 6.10^{-3}$	150	1400	45	1.99 5%	0.54 4%	0.02 25%	42 7%

Prépulv. : Prépulvérisation ;

e : épaisseur de la cible en ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

(1) : Puissance de la prépulvérisation (W).

(2) : Durée de prépulvérisation (mn).

(3) : Pression résiduelle et pression d'argon (en Torr).

(4) : Puissance de pulvérisation (W).

(5) : d.d.p entre les électrodes (V).

(6) : Durée de pulvérisation (mn).

ANNEXE II

DISPERSION EN TEMPS DES PARTICULES DETECTEES INDUITE PAR
L'ANGLE SOLIDE DE DETECTION ET LE DIAMETRE DU FAISCEAU INCIDENT

A- Effet de l'angle solide de détection

On suppose un faisceau incident ponctuel.

La distribution en temps est caractérisée par un écart-type σ_t

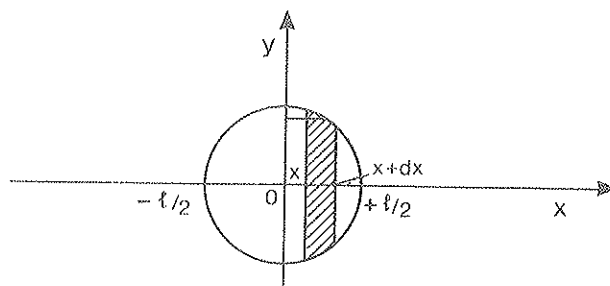
$$\sigma_t^2 = (\tau_\theta - \tau_{\theta_0})^2 = \overline{\Delta \tau_\theta^2} \quad \text{autour de } \theta_0$$

$$\sigma_t^2 = \left(\frac{d\tau}{d\theta} \right)^2 \overline{(\theta - \theta_0)^2} \quad \text{avec } \theta - \theta_0 = \Delta \theta$$

Si l'on définit un axe X parallèle au diaphragme et dans le plan de la réaction, la variance peut s'exprimer en fonction de la variable X.

$$d\theta = \frac{dx}{D} \quad \text{d'où} \quad \sigma_t^2 = \left(\frac{d\tau}{d\theta} \right)^2 \frac{\sigma_x^2}{D^2}$$

D.DUBREUIL (*) a montré que la variance dépend de la forme du diaphragme.

1 Cas d'un diaphragme circulaire de diamètre ℓ 

$$dS = 2ydx$$

$$S_{\text{tot}} = \pi \ell^2 / 4$$

La probabilité pour qu'une particule détectée passe par l'élément de surface dS est : $dP = g(x)dx = \frac{dS}{S_{\text{tot}}}$

La densité de probabilité $g(x)$ est telle que :

$$\int_{-\ell/2}^{\ell/2} g(x) dx = 1$$

$$x^2 + y^2 = \ell^2 / 4 \quad \rightarrow \quad dS = \left(\frac{\ell^2}{4} - x^2 \right)^{1/2} dx$$

$$\text{d'où} \quad g(x) = \frac{4}{\pi \ell} \left(1 - \frac{4x^2}{\ell^2} \right)^{1/2} \quad \text{pour} \quad -\frac{\ell}{2} \leq x \leq \frac{\ell}{2}$$

(*) D. DUBREUIL, Thèse de 3e cycle, Paris (1979)

$$\sigma_x^2 = \int_{-l/2}^{l/2} x^2 g(x) dx$$

$$\sigma_x^2 = \frac{4}{\pi l} \int_{-l/2}^{l/2} x^2 \left(1 - \frac{4x^2}{l^2}\right)^{1/2} dx$$

intégration :

$$2x/l = \sin(u)$$

$$x = (l/2) \sin(u)$$

$$dx = (l/2) \cos(u) du$$

$$\begin{aligned} \sigma_x^2 &= \frac{l^2}{8\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sin^2(u) \cos^2(u) du \\ &= \frac{l^2}{8\pi} \left[\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos^2(u) du - \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos^4(u) du \right] \\ &= \frac{l^2}{8\pi} \left[\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{1 + \cos(2u)}{2} du - \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \left(\frac{1 + \cos(2u)}{2}\right)^2 du \right] \\ &= \frac{l^2}{8\pi} \left[\int_{-\pi/2}^{\pi/2} du - \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos^2(2u) du \right] \\ &= \frac{l^2}{16\pi} \left[\int_{-\pi/2}^{\pi/2} du - \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos(4u) du \right] \\ \sigma_x^2 &= \frac{l^2}{16\pi} \left[u - \frac{\sin(4u)}{4} \right]_{-\pi/2}^{\pi/2} = l^2/16 \end{aligned}$$

d'où l'écart type de la distribution en temps :

$$\sigma_t^2 = \left(\frac{d\tau}{d\theta}\right)^2 \frac{l^2}{16 D^2}$$

2) Cas d'un diaphragme en fente de largeur l et de hauteur H .

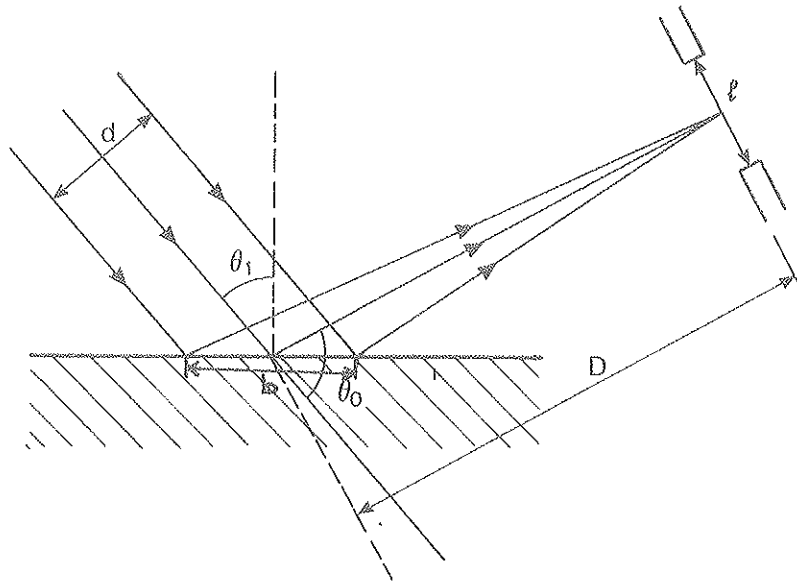
$$\begin{aligned} dP &= g(x) dx = \frac{ds}{S_{\text{tot.}}} = \frac{H dx}{H l} = \frac{dx}{l} \\ g(x) &= 1/l \quad -l/2 \leq x \leq l/2 \\ \sigma_x^2 &= \int_{-l/2}^{l/2} x^2 g(x) dx = \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{l/2} x^2 dx = \frac{l^2}{12} \end{aligned}$$

d'où l'écart type de la distribution en temps :

$$\sigma_t^2 = \left(\frac{d\tau}{d\theta}\right)^2 \frac{l^2}{16 D^2}$$

REMARQUE : L'utilisation d'un diaphragme en fente présente l'avantage d'augmenter l'angle solide de détection pour une dispersion angulaire peu différente de celle d'un diaphragme circulaire de même diamètre.

B- Effet du diamètre du faisceau incident :



En tenant compte de l'inclination du faisceau par rapport à la normale à la cible, la largeur b du faisceau sur la cible dans le plan de réaction est

$$b = \frac{d}{\sin(\pi/2 - \theta_1)}$$

L'impact du faisceau est vu du diaphragme sous l'angle $(\theta_0 + \theta_1 - \frac{\pi}{2})$

Sa projection dans le plan parallèle au diaphragme a pour diamètre a

$$a = b \sin(\theta_0 + \theta_1 - \frac{\pi}{2}) = d \frac{\sin(\theta_0 + \theta_1 - \frac{\pi}{2})}{\sin(\pi/2 - \theta_1)}$$

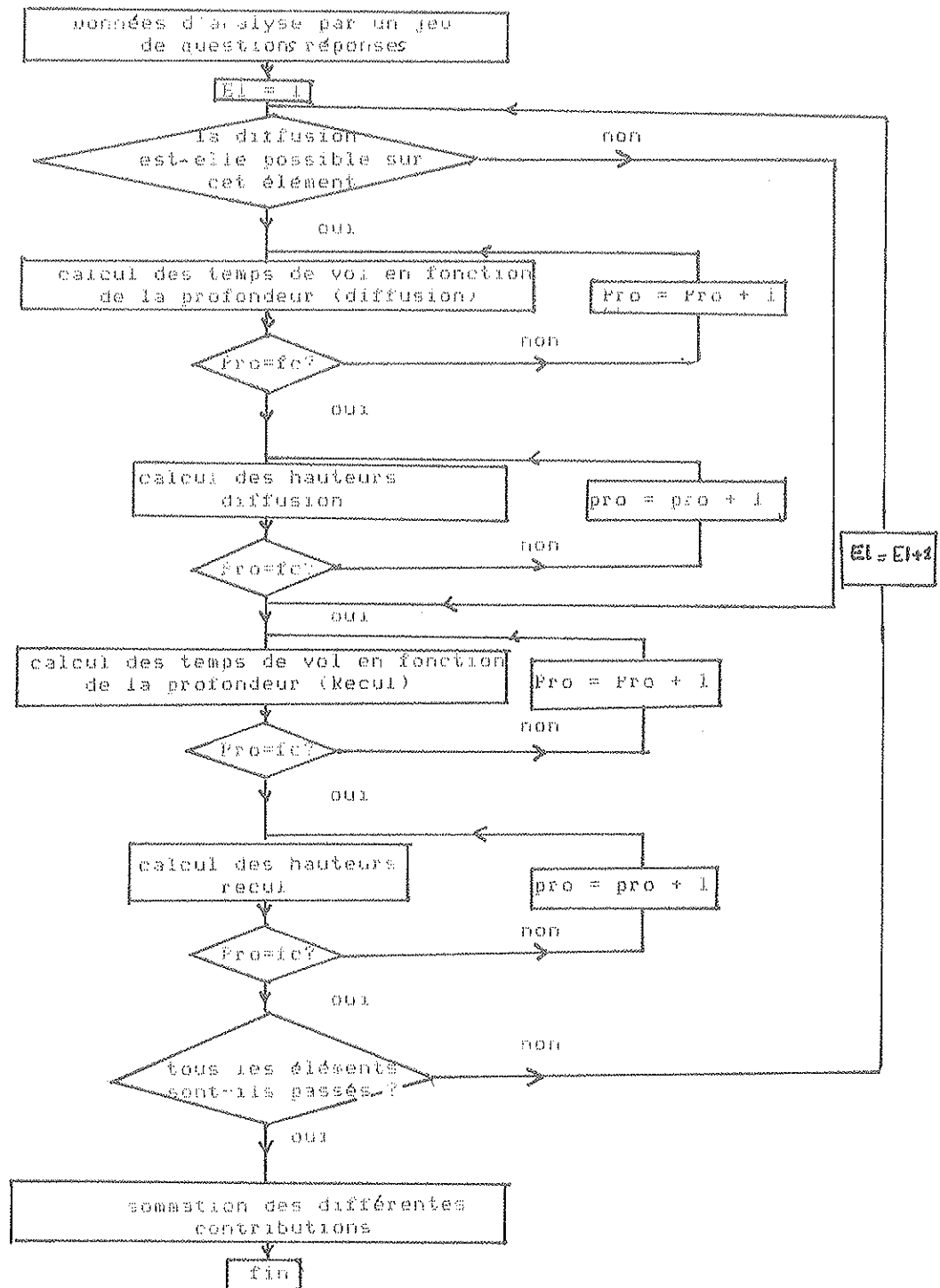
Le calcul de la variance est alors analogue au cas du diaphragme circulaire.

$$\sigma_x^2 = \frac{a^2}{16} = \frac{d^2}{16} \frac{\sin^2(\theta_0 + \theta_1 - \pi/2)}{\sin^2(\pi/2 - \theta_1)}$$

$$\sigma_t^2 = \left(\frac{dt}{d\theta}\right)^2 \frac{d^2}{16 D^2} \frac{\sin^2(\theta_0 + \theta_1 - \pi/2)}{\sin^2(\pi/2 - \theta_1)}$$

ANNEXE III

ORGANIGRAMME DU PROGRAMME DE RECONSTITUTION DES
SPECTRES EN TEMPS DE VOL.



El = élément
fc = fin de couche
Pro = profondeur

NOM : ZIANI (avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)		DATE de SOUTENANCE	
Prénoms : Abderrahim		29 MAI 1986	
TITRE : APPLICATION DES TECHNIQUES DE DIFFUSION ELASTIQUE DE PARTICULES ALPHA ET D'IONS LOURDS A L'ANALYSE DES COUCHES MINCES ET DES SURFACES			
NATURE :		Numéro d'ordre : 28-86	
DIPLOME DE DOCT.	DOCTEUR- INGENIEUR	DOCTORAT D'ETAT	DOCTORAT DE 3e CYCLE
Spécialité :			
<input checked="checked" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Code B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis			CLASSE :
RESUME <p>Ce travail tire partie de deux aspects de la diffusion élastique : rétrodiffusion Rutherford ou non de particules alpha pour l'étude de la stoechiométrie de couches minces complexes et production de noyaux de recul sous bombardement d'ions argon énergétiques (16-20 MeV) pour l'analyse de surface d'éléments légers comme oxygène, azote et carbone.</p> <p>La première partie traite des conditions d'analyse de couches $Ti_{(n-x)}Nb_xO_2$ et $Ti_{(1-x)}V_xO_2$ dont la composition dépend des paramètres du dépôt par pulvérisation cathodique H.F. de mélange de poudres d'oxydes. On a déterminé en premier lieu les conditions d'analyse de ces couches avec la meilleure précision possible : dans les cas les plus favorables la concentration d'oxygène et le rapport des métaux sont connus à mieux de 5%. En ce qui concerne les résultats proprement dits, nous montrons que pour les meilleures conditions de dépôt (vide résiduel, prépulvérisation) le rapport $O/(M+Ti)$ peut être ajusté à 2 ± 0.1 sur toute la gamme de concentration cible. L'évolution des rapports $Nb/(Nb+Ti)$ et $V/(V+Ti)$ n'est pas identique à ceux des cibles avec des écarts dont nous tentons d'interpréter la signification.</p> <p>Dans la seconde partie traitant de la détection en temps de vol des noyaux de recul, nous justifions le choix de nos paramètres expérimentaux par une étude détaillée de leur influence sur les performances analytiques. Malgré la sérieuse limitation de la dispersion angulaire, la résolution en profondeur varie typiquement de 2 à 5 nm pour oxygène et carbone suivant qu'on s'adresse à une matrice de Z moyen (Si) ou élevé (Ta). L'apport d'une discrimination en énergie a pour effet d'optimiser les profondeurs analysables et d'éviter les interférences (C, N et O analysables sur 70 nm). Cette discrimination permet aussi d'abaisser les limites de détection (jusqu'à 10^{13} at/cm²) par réduction du bruit de fond. Les limitations actuelles et les améliorations possibles sont présentées à partir d'exemples d'analyse de surface.</p>			
MOTS-CLES : Analyse de couches minces, Diffusion élastique, Oxydes amorphes, Analyse de surface, Recul élastique, Détection en temps de vol.			
Laboratoire(s) de recherches : Institut de Physique Nucléaire de Lyon			
Directeur de recherches : J.P. THOMAS			
Président du jury :			
Composition du jury : Ch. ENGELMANN, P. THEVENARD, J. TOUSSET, J.P. THOMAS			